

**CaCl₂ İÇEREN ATIK SULARDAN
KALSİYUMUN GİDERİLMESİ**

Erbil KAVCI

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç.Dr. Turan ÇALBAN
2007**

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

CaCl₂ İÇEREN ATIK SULARDAN KALSİYUMUN GİDERİLMESİ

Erbil KAVCI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2007

Her hakkı saklıdır

Yrd.Doç.Dr. Turan alban danışmanlığında, Erbil KAVCI tarafından hazırlanan bu çalışma 03/08/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından.....Kimya Mühendisliği.....Anabilim Dalı'ndaYÜKSEK LİSANS..... tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : İmza :

Üye : İmza :

Üye : İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

.....
Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

CaCl₂ İÇEREN ATIK SULARDAN KALSİYUMUN GİDERİLMESİ

Erbil KAVCI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman Yrd. Doç. Dr. Turan ÇALBAN

Bu çalışmanın amacı; kalsiyum klorür içeren atık sulardan kalsiyumun giderilmesidir. Mersin Soda A.Ş.'den temin edilen soda sıvı atığı Cl₂ ve SO₂ gazı reaktifleri ile reaksiyona sokuldu. Bunun sonucu olarak, atık çözelti içerisindeki kalsiyum, jips (CaSO₄.2H₂O) halinde çöktürüldü. Çöktürme verimine etki edebilecek faktörlerden Cl₂ gazı debisi, SO₂ gazı debisi, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı incelendi.

Deneylerde optimizasyon için, 2ⁿ faktöriyel deney tasarım metodu kullanıldı. Varyans analizi sonucunda 2. mertebe model için ortogonal merkezi bileşkeli deney tasarım metodu uygulandı. Çöktürme deneylerine etkili parametrelerin Cl₂-SO₂ gaz debileri ve reaksiyon süresi olduğu gözlemlendi. Optimum şartlar; Cl₂ gazı besleme debisi 1,55 L/dk., SO₂ gazı besleme debisi 1,55 L/dk, reaksiyon süresi 10 dk., karıştırma hızı 400 devir/dk. idi. Bu şartlar altında en yüksek verim (%94,44) elde edildi.

Varyans analizi ile %95 güven düzeyinde aşağıdaki model elde edildi.

$$Y_{\text{çöktürme}} = 86,31 + 6,15X_1 + 7,37X_2 - 1,77X_3 - 0,79X_4 - 17,15X_1^2 - 3,80X_2^2 - 1,37X_3^2 - 1,68X_4^2 + 6,62X_1X_2 + 2,71X_1X_3 - 0,51X_1X_4 + 5,12X_2X_3 + 0,75X_2X_4 + 0,58X_3X_4$$

2007, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum Klorür (CaCl₂), Jips (CaSO₄.2H₂O), Soda Sıvı Atığı, Optimizasyon, Faktöriyel Deney Tasarımı

ABSTRACT

Master Thesis

REMOVING OF CALCIUM FROM WASTE WATERS WHICH CONSIST OF CaCl_2

Erbil KAVCI

Atatürk University
Graduate School Of Natural And Applied Sciences
Department Of Chemical Engineering

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Turan ÇALBAN

The aim of this study is removing of calcium from waste water which consist of calcium chloride. Soda liquid waste provided from Mersin Soda Joint Stock Company. is reacted with Cl_2 and SO_2 gasses. At that result, gypsum($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in the waste water was precipitated. The parameters (flowrate of Cl_2 , flowrate of SO_2 , time of reaction and velocity of mixing) were observed effects on precipitated yield of gypsum.

2ⁿ Factorial design was used for experiments. Based on the results of analysis of variance, it was made orthogonal central composite experiments. It was found to be effect of flowrate of Cl_2 - SO_2 and reaction time on precipitated yield of gypsum. The optimum condition was flow of Cl_2 1,55 L/minute, flow of SO_2 1,55 L/minute, reaction time 10 minute and velocity of mixing 400 rpm/minute. Under this condition:

The best yield of precipitated is 94,44% gypsum.

The following models have been obtained by means of analysis variance at 95% confidence level.

For gypsum efficiency is :

$$Y_{\text{precipitated}} = 86,31 + 6,15X_1 + 7,37X_2 - 1,77X_3 - 0,79X_4 - 17,15X_1^2 - 3,80X_2^2 - 1,37X_3^2 - 1,68X_4^2 + 6,62X_1X_2 + 2,71X_1X_3 - 0,51X_1X_4 + 5,12X_2X_3 + 0,75X_2X_4 + 0,58X_3X_4$$

2007, 68 pages

Keywords: Calcium Chloride (CaCl_2), Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Soda Liquid Waste, Optimization, Factorial Design

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alıőma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Laboratuvarında yapılmıştır.

Bu çalıőmayı hazırlarken kıymetli bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim muhterem hocam sayın Prof. Dr.Sabri ÇOLAK'a, çalıőmayı yöneten ve ilgisini esirgemeyen değerli hocam sayın Yrd. Doç.Dr. Turan ÇALBAN'a ve katkılarından dolayı sayın Yrd.Doç.Dr. Kemal ÇOMAKLI'ya teőekkürü borç bilirim.

Deneyler esnasında birçok yardımını gördüğüm sayın Teknisyen Mehmet SEZER'e ve Kimya Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim

Çalıőmalarım boyunca vermiő oldukları destek ve göstermiő oldukları sabırdan dolayı aileme teşekkür ederim.

Erbil KAVCI

Ağustos 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1 Hidrometalurjik Yöntemler	12
2.2.1.Kristallendirme.....	14
2.2.2 İkili karışım.....	14
2.2.2.a Heterojen bir karışımın oluşumu.....	14
2.2.3 Karışık kristallerin oluşumu.....	15
2.2.4 Bir çift tuzun oluşumu.....	15
2.3 Hidroliz.....	15
2.3.1 Ortamın etkisi	16
2.3.2 Hidroliz ürünleri	16
2.4. İyonik çöktürme.....	16
2.5 İndirgemeye çöktürme	17
2.5.1 Homojen indirgenme	17
2.5.1.a iyonik süreçler.....	18
2.5.1.b İyonik olmayan süreçler.....	17
2.5.2 Heterojen indirgenme	18
2.5.2.a Elektrokimyasal süreçler.....	18
2.5.2.b Elektrolitik süreçler.....	19
2.6 Yerdeğiştirme.....	19
2.7. İstatistiki Deney Tasarımı.....	23
2.7.1. İstatistiksel kavramlar.....	26

2.7.3. Anova tabloları.....	35
2.7.4. Faktöriyel deney tasarımı.....	38
2.7.5. Regresyon Denkleminin oluşturulması.....	41
2.7.6. İkinci merteye terimleri için deney tasarımı.....	42
2.7.7. Anova tablosunun oluşturulması.....	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	45
3.1. Materyallerin temini ve hazırlanması	45
3.1.1. Deneylerin yapılışı.....	45
3.1.2. Çözeltide kalsiyum tayini.....r.....	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	48
4.1. Çöktürme deneyleri.....	48
4.1.1. Birinci merteye model tasarımı (birinci seri deneyler).....	48
4.1.2. İkinci merteye model için faktöriyel deney tasarımı.....	54
5.SONUÇLAR.....	64
KAYNAKLAR.....	66
EKLER.....	68
EK-1.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....

SİMGELER DİZİNİ

α	Yıldız noktalı deneylerde parametre seviyeleri
Y	Regrasyon modelinden elde edilen sonuçlar
b	Model parametre değerleri
c	2.mertebe tasarımda ortogonal matris değeri
e_i	Fark değeri
F	Faktöriyel deney sayısı
F_i	F tablosundaki i güven aralığı
F_x	F tablosu değeri
M_0	Merkez noktalı deney sayısı
n	Değişken parametre sayısı
N	Toplam deney sayısı
X_{11}	1. parametreye ait 2. mertebe terim
X_xX_y	x ve y arasındaki iç etkileşim değeri
g	Gram
L	Litre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kalsiyum Metali.....	2
Şekil 1.2. Kalsiyumun Kristal Yapısı.....	2
Şekil 2.1. Rastlantı hatalarının değerlendirilmesi.....	27
Şekil 3.1. Çöken jipsin X-Ray Analiz Sonucu.....	46
Şekil 4.1. Kalıntı Değerlerinin Deney Sonuçları İle Karşılaştırılması.....	50
Şekil 4.2. Kalıntı Değerleri İle Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	50
Şekil 4.3. Deney Sonuçları İle Komple Modelin Karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.4. Deney Sonuçları İle Normalize kalıntı değerlerinin uygunluk eğrisi.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.3. Soda Sıvı Atığının İçeriği.....	10
Çizelge 2.2. Varyans Analiz Tablosu.....	35
Çizelge 2.3. Anova tablosu.....	35
Çizelge 2.6. Faktöriyel Tasarım Metoduna Uygun Anova Tablosu.....	43
Çizelge 3.1. Distile sıvı atığının bileşimi.....	45
Çizelge 4.1. Çöktürme reaksiyonlarına ait değişkenler ve değerleri.....	48
Çizelge 4.2. 2 ⁴ Deney tasarımı.....	49
Çizelge 4.3. Anova tablosu.....	51
Çizelge 4.4. genişletilmiş tasarım matrisi.....	52
Çizelge 4.5. İç Etkileşimli Model İçin Varyans Analizi.....	53
Çizelge 4.6. İç Etkileşimli Model Parametre Değerleri.....	53
Çizelge 4.7. Çöktürme işleminde 2. Mertebe model için ek deneme seviyeleri	55
Çizelge 4.8. 2. Mertebe Deney Tasarımı ve Sonuçları.....	56
Çizelge 4.9. 2. Mertebe Model İçin Genişletilmiş Deney Matrisi.....	57
Çizelge 4.11. 2. Mertebe Model İçin Varyans Analiz Tablosu.....	59
Çizelge 4.12. 2. Mertebe Model Parametre Değerleri.....	60
Çizelge 4.13. Deney ve modelden elde edilen sonuçlar ve kalıntı değerleri.....	61

1. GİRİŞ

Kalsiyum adını anlamı kireçtaşı olan Latince Calx kelimesinden almaktadır. Kalsiyum metali Sir Humpry Davy tarafından 1808'de İngiltere de keşfedildi. İngiliz bilim adamı kalsiyumu keşfetmeden önce Berzelius and Pontin civa içinde kireçtaşını elektroliz ederek kalsiyum amalgamı hazırlamışlardı. Bu amalgamı Sir Humpray Davy (civa-2-oksit (HgO) ve kireçtaşı karışımını) elektroliz ederek kalsiyumu elde etmiştir. Kalsiyum metali 20. yüzyılın başlarından itibaren büyük ölçeklerde elde edilmeye başlanmıştır.

Kalsiyum tabiatta en fazla bulunan beşinci elementtir. Yaprakların, kemiklerin, dişlerin yapısını oluşturan bu element doğada serbest halde bulunmaz. Sülfat ve karbonatlarla birleşerek kararlı inorganik tuzlara dönüşür. Sarkıt ve dikitler yoğun miktarda kalsiyum içerirler.

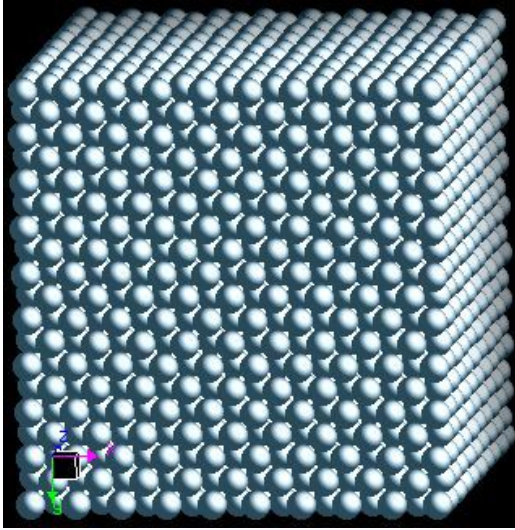
Kalsiyumun kimyasal sembolü (Ca)'dır. Periyodik cetvelin ikinci grubu dördüncü periyodunda yer alan toprak alkali metalidir. Atom numarası 20, atom ağırlığı 40,078 g'dır. Yandığı zaman sarı-kırmızı alev rengi verir. Nitritlerle çabuk reaksiyona girer.

Çizelge1.1. Kalsiyum Metalinin Özellikleri

Adı: Kalsiyum	Grup Numarası: 2
Sembolü: Ca	Grup Adı: Toprak alkali metal
Atom Numarası: 20	Periyot Numarası: 4
Atom Ağırlığı: 40.078 g	Blok: s-blok
Renk: Gümüşümsü Beyaz	Kristal Yapısı: Sıkı Paket Kübik

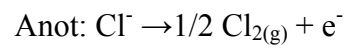
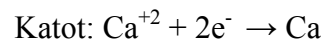


Şekil 1.1. Kalsiyum Metali



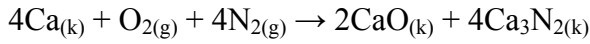
Şekil 1.2 Kalsiyumun Kristal Yapısı

Kalsiyum ticari olarak kolay bulunur. Laboratuarlarda elde edilmesine gerek yoktur. Genel olarak ticari kalsiyum erimiş kalsiyum klorürün elektrolizi ile elde edilir.

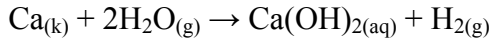


Kalsiyumun Kimyasal Bileşikleri aşağıda verilmiştir:

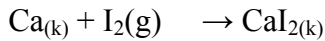
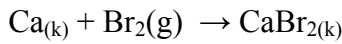
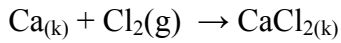
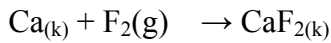
Kalsiyum oksit; yüzeyi ince bir oksit tabakasıyla kaplı bir bileşiktir. Havayla yakıldığı zaman (Ca_3N_2) kalsiyum nitrat içeren bir karışım verir. Kalsiyum oksit, kalsiyum karbonatın (CaCO_3) yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilir. Kalsiyum havayla çok hızlı reaksiyon verebilir.



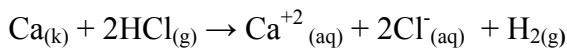
Kalsiyumun suyla reaksiyonu yavaştır. Periyodik Tabloda Kalsiyum elementinden sonra gelen Mg ile karşılaştığında Mg daha hızlı reaksiyon verir. Suyla reaksiyonunda kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oluşur ve hidrojen gazı açığa çıkar.



Kalsiyum Halojenürler: Kalsiyum halojenlere karşı çok iyi reaktiftir. Halojen gazlarıyla (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) dihalidleri oluşturur. Fakat I_2 ve Br_2 ile reaksiyonunda ürün elde etmek için ısı gereklidir.



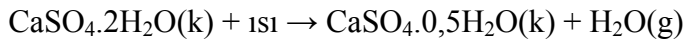
Kalsiyum metali seyreltik yada konsantre HCl çözeltilerinde çabuk çözünür. Çözeltiye Ca^{+2} iyonları geçer ve hidrojen gazı açığa çıkar.



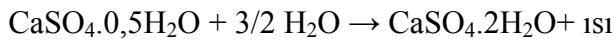
Kalsiyum Klorür: Kalsiyum klorür amonyak-soda proseslerinden rafine edilerek yan ürün olarak ya da kireç taşının HCl ile nötralizasyonu reaksiyonuyla elde edilir.

Molekül ağırlığı 110,99 g'dır. Erime sıcaklığı çok yüksek olduğu için buhar basıncı ihmal edilebilir. Kalsiyum klorür higroskopik ve nemlenerek sıvılaştıran bir özelliğe sahiptir. Oda sıcaklığında suda çok kolay çözünür (74,5 g/100 ml). Bundan dolayı; çevreye verildiği zaman toprak içinde absorbe edileceği beklenemez. Bu durumda; serbest iyonlar gibi davranır. Kalsiyum iyonları sülfat ve karbonat iyonları ile birleşerek kararlı organik ve inorganik tuzlara dönüşebilir. Klor iyonları ise toprakta hareketlidir. Sonunda suda çabuk çözüldüğü için yüzey sularına karışır.

Kalsiyum sülfatın jips olarak bilinen kimyasal üç bileşiği doğada çok sık bulunur. Özellikle çok önemli kullanım alanları vardır. En çok bilineni $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olan alçıtaşıdır. Jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) doğal olarak kalsinasyonu neticesinde elde edilir. Jips 100–140 °C arasında ısıtılırsa dihidrat minerali kristal suyunun %75'ini kaybeder.



Kalsinasyon yaklaşık olarak 80°C'de başlar. Bu verilen ısı kristal suyunun uçurulması için kullanılır. Bu yüzden verilen hidrasyon ısısı ilk başta mineralin ısısını arttırmaktan daha çok kristal suyunun giderilmesi için kullanılır. Bu anda sıcaklık artışı yavaştır, kristal suyu uçuktan sonra, sıcaklık daha da hızlı artar. Bu özelliğinden dolayı; yapılarda ısıya karşı bir direnç malzemesi olarak kullanılır. Bu sayede özellikle tahta yapılarda yanmayı geciktirir. Buna karşılık kalsine jips suyla uygun bir ortamda reaksiyona girerse tekrar dihidrat haline döner, katı ve güçlü bir yapı kazanır.



Bu sert ve güçlü yapıya dönüşümü insanların kullanımı alanında rahatlık sağlar. Donmadan önceki şekillenebilir hali sayesinde farklı şekillerde kalıplara dökülebilir. Bu sayede, metal dökümünde ve kırık kemiklerin sabitleştirilmesinde kalıp olarak kullanılabilir. Polimerlerle karıştırıldığında beton yapıları sağlamlaştırmak ve onarmak için kullanılabilir. Susuz kalsiyum sülfat (CaSO_4) elde etmek için 170°C'nin üzerine çıkmak gerekir. 180°C'nin üzerinde tamamen susuz kalsiyum sülfat üretilebilir. Susuz kalsiyum sülfat genelde nem giderici olarak kullanılır. İnsan ihtiyaçlarının

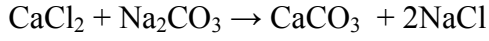
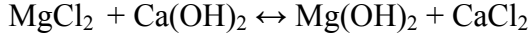
karşılabilmesi için sürekli olarak gereksinim duyulan maddelerin üretilmesine çalışılmış ve bununla birlikte üretim yapılırken pek çok miktarda atık madde de oluşmuştur. Bu atık maddeler, çoğu zaman değerlendirilemeden çevreye verilmiştir. Dünya nüfusunun sürekli artması ve kaynakların gün geçtikçe azalması ve atık maddelerin çevreye ciddi boyutta zarar vermesi, atıkların değerlendirilmesini gündeme getirmiş; bu olumsuzluğu fark eden gelişmiş ülkeler atıkların geri kazanılması ve tekrar kullanılması amacıyla yöntemler aramışlardır. Avrupa Birliği üye ülkelerinde de atıkların geri kazanılmasına yönelik kanunlar geliştirilmiştir (Curi *et al.* 1982).

Bu noktada; sentetik soda külü üretimi yapan fabrikaların atıklarını değerlendirmekte bilim adamları için cazip gelen bir konu olmuştur. Soda külü insanlığın en çok kullandığı, hayatının hemen hemen her noktasında farkında olmadan hayatının içine girmiş bir endüstriyel maddedir. Soda külü;(Na₂CO₃) gerek üretim miktarı, gerekse kullanım alanı açısından asit ve amonyaktan sonra gelmektedir. Endüstride kullanımı açısından, hafif ve ağır soda külü olmak üzere iki türde üretimi söz konusudur. Dünyadaki soda külü tüketimi 33 milyon ton olup parasal değeri ise 5,0 milyar \$ civarındadır. Dünya soda üretim kapasitesi 1999 yılı için yaklaşık 44,8 milyon ton olup, üretim 33 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye’de soda külü sektöründe tek üretici olan Soda Sanayi A.Ş. 750.000 ton/yıl kapasitesi ile Dünya soda külü kapasitesinin (1999) % 1,67’sine sahiptir (Anonim 2001).

Soda külü, sentetik ve doğal olarak iki yolla üretilir. Sentetik olarak en yaygın olanı amonyak soda prosesi olarak bilinen Solvay metodudur. Amonyak Soda Prosesi; 1865’de Belçikalı Ernest Solvay tarafından geliştirilip uygulamaya konulmuştur. Solvay prosesinde hammaddeler tuz kireçtaşı ve kok (veya gaz) dur. Proseste kullanılan amonyak katalizör olarak kullanılır. Amonyakın çok az miktarı geri kazanılamaz. Proses için en uygun kireç taşı %96 -97 CaCO₃ içerir. Kireç taşını yakarak CaO ve CO₂ elde etmek için kok kullanılır (Sanıgök 1983).

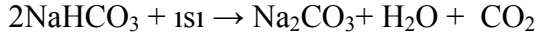
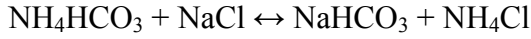
Amonyak-soda prosesinde ilk adım tuz çözeltisi hazırlamadır. NaCl genel olarak kaya tuzundan elde edilir. Hemen hemen doymuş tuz çözeltisi düşük konsantrasyonlarda magnezyum ve kalsiyum içerir. Bu salamura hem ürünün kirliliğini hemde kullanılan

ekipmanların tıkanmasını önlemek için saflaştırılmalıdır. Bu nedenle; salamuradaki magnezyum kireçsütüyle, kalsiyum ise soda külüyle muamele edilir (Canzhu Gao *et al.* 2006; Kasikowski *et al.* 2004a).

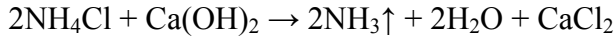


Ana hatları ile proses aşağıdaki gibi işler:

Doymuş bir adi tuz çözeltisine NH_4HCO_3 katıldığında oluşan amonyum klorür çözünür ve NaHCO_3 katı halde çöker. NaHCO_3 süzülüp ayrılır ve kalsinasyon işleminden sonra sodyum karbonat çöker (Sanıgök 1983).

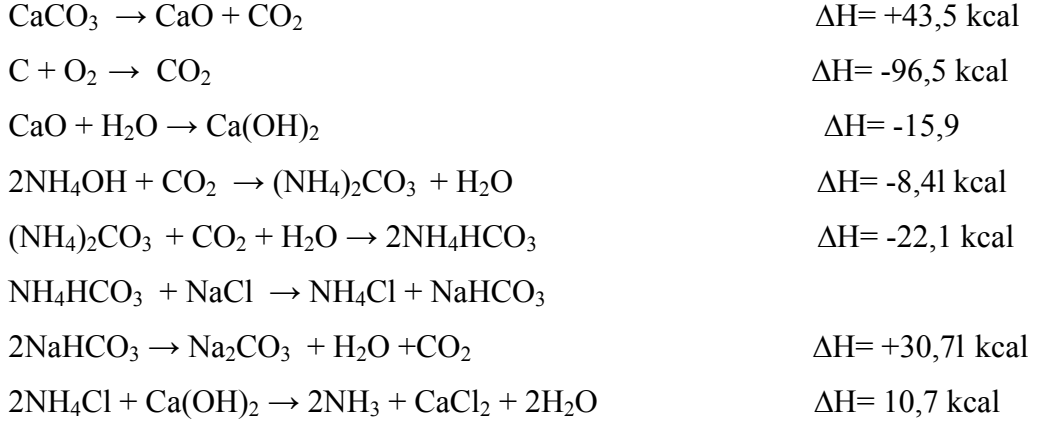


Soda külü üretimi işleminin en önemli parçası amonyağın geri kazanılmasıdır. Bunun için filtrasyon sıvısı, $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ çözeltisi kireçtaşının yanması işlemi esnasında elde edilen kireçsütü ile muamele edilmek üzere distilasyon bölümüne beslenir (Kasikowski *et al.* 2006 (baskıda); Kasikowski *et al.* 2004a).

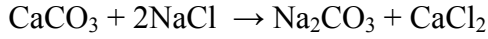


Distilasyon ürünleri amonyak ve distile atıktır. Distile atık Solvay prosesinde ana atık materyalidir. CaCl_2 , reaksiyona girmemiş NaCl , CaCO_3 , Ca(OH)_2 ve diğer maddeleri içeren distile atık amonyak soda fabrikaları için büyük bir problem oluşturur (Trypuc M *et al.* 1991).

Amonyak soda prosesinde gerçekleşen tüm reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Net reaksiyon;

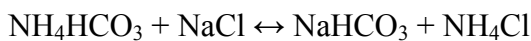


Yukarıda verilen bu reaksiyonlar uygulamada şu şekilde yürütülmektedir:

Doymuş NaCl çözeltisi içerisinde NH₃ gazı absorblanır. Oluşan amonyaklı tuz çözeltisi CO₂ ile doyurulur. Reaksiyonlar sonucu oluşan NaHCO₃ kristalleri süzülerek ayrılır, yıkanır ve kavrulur Na₂CO₃ ürünü oluşturulur. NH₄Cl süzüntüsü amonyağı geri kazanmak için sisteme giren taze tuz çözeltisi içinde absorblanır. Karbondioksit, kireç taşının kok kömürü ile birlikte yakılmasıyla elde edilir ve bu işlem ile aynı zamanda amonyum klor çözeltisinden amonyak geri kazanmada kullanılan kireç de elde edilmiş olur. Bu proseste kireç taşı yakmak, NaHCO₃'ü kavurmak ve amonyum klorür distilleyicisi için gerekli su buharını sağlamak için çok miktarda yakıtı ihtiyaç vardır (Sanıgök 1983).

Bu prosesin tek sakıncalı tarafı adi tuzdan gelen klorürün geri kazanılamayışıdır (Sanıgök 1983). Ancak günümüzde bu atığı değerlendirmek için birçok çalışma yapılmaktadır.

Yüksek bir verim elde etmek için;

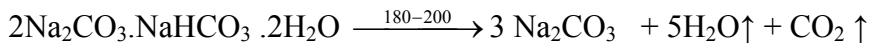


reaksiyonunda, çözünürlüğü çok az olan NaHCO_3 'ın kristallenerek ayrılması reaksiyonun sağa doğru kaymasını sağlar (Sanıgök 1983).

Ticari soda külü üretim yöntemlerinden biriside, Japonlar tarafından geliştirilen Dual veya AC (amonyum klorür) prosesi olup Solvay prosesinin değişik bir şeklidir. Bu proseste tuzdaki sodyum içeriğinin hepsi soda külüne dönüştürülmektedir. Bu oran Solvay prosesinde %70'dir. Japonlar tarafından geliştirilen bir başka proseste New Asahi, Solvay sisteminden daha az enerji tüketmektedir ve Solvay prosesine göre hammadde gereksinimi de daha azdır (Anonim 2001).

Doğal soda külü; tronadan elde edilmekte olup bu üretimde en çok bilinen yöntemler Monohidrat ve Seskikarbonat prosesleridir. Monohidrat prosesi Seskikarbonat prosesinden daha yeni olup, günümüzde en yaygın olarak kullanılan prosestir. Bu prosesde nihai ürün ağır soda külüdür (Anonim 2001).

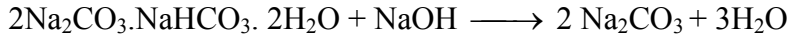
Monohidrat prosesinde ise; genel olarak yerkabuğundan doğal olarak çıkarılan trona cevheri $180\text{--}200^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilir ve soda külü ile beraber yan ürün olarak CO_2 ve H_2O elde edilir (Anonim 2001).



Bir diğer yöntem olan seskikarbonat prosesinde kırılmış trona cevheri bir seri çözücü tankından geçirilerek doymuş ana çözelti haline getirilir, berraklaştırılır, filtrelendir ve konsantrite elde edilir. Seskikarbonat vakum kristalizatörlerinde evaporasyona tabi tutulur ve 40°C 'ye kadar soğutularak çöktürülür (Ekipmanların korozyondan korunması düşük konsantrasyonlu sülfid iyonlarıyla kontrol edilmektedir). Çökelen seskikarbonat kristalleri seperatörlerde ana çözültiden ayrılır ve ana çözelti tekrar çözelti tanklarına beslenir. Seskikarbonat kristalleri 200°C 'deki döner kalsinasyon fırınlarında ayrıştırılarak sodyum karbonat elde edilir. Susuz soda külü, hafif ve orta yoğunlukta üretilir ve ağır soda külü eldesi için hidratlamayı takiben kalsine edilebilir.

Kalsinasyondan sonra soğutulur ve nihai ürün (ağır soda külü) elde edilmiş olur (Anonim 2001).

Alkali Ekstraksiyon Yönteminde; yeraltına belirli bir oranda çözücü göndererek, trona cevheri bulunduğu yerde liç edilmesiyle yer üstüne çıkartılması sağlanır. Trona cevheri içindeki sodyum bikarbonatın, sodyum karbonata dönüştürülmesi çözücü sisteminin içerdiği sodyum hidroksit ile sağlanmaktadır.



Yeraltından çıkartılan çözelti klasifikatör ve tiknerlerden geçirilmesine gerek duyulmadan doğrudan filtrelerden geçirilerek kristalizatörlere beslenmek suretiyle monohidrat prosesinde olduğu gibi sodyum karbonat elde edilmektedir (Anonim 2001).

Dünyada doğal ve sentetik yöntemlerle soda külü üretimi yapan ülkelerin başında en fazla üretim yapan ülkeler ABD ve Çin'dir. Üretim miktarlarının büyüklüğüne göre sıralanan diğer ülkeler ise; Hindistan, Rusya, Almanya, Fransa, İtalya ve İngiltere'dir. Türkiye'de ise önceleri 482 bin ton olan yıllık üretim kapasitesi (1995 verilerine göre), şimdilerde 846.000 ton'un üzerine çıkmıştır (Anonim 2006).

Sodyum karbonat en fazla cam endüstrisi olmak üzere kimya endüstrisinde sodyum fosfatlar, deterjanlar ve sabunlar gibi sektörlerde geniş çapta kullanılmaktadır (Werner 2003).

- 1) Cam sanayinde düz cam, cam kap, fiber cam ve diğer camların üretiminde
- 2) Kimya sanayisinde çeşitli maddelerin üretiminde;
 - a)Sodyum tripolyphosphate
 - b)Sodyum silikat
 - c)Sodyum bikarbonat
 - d)Sodyum karbonat peroxyhydrate.
 - e)Sodyum seskikarbonat

- f) Sodyum hexacyanoferrate
g) Chlorine monoxide
3) Sabun ve deterjan sanayinde
4) Su sertliğini gidermede
5) Baca gazı desülfürizasyonunda
6) Selüloz ve kağıt sanayinde
7) Alümina üretiminde
8) Sondaj çamurlarında
9) Galvaniz kaplama banyolarında
10) Kurşun rafinasyonunda
11) Bakır flotasyon konsantrelerinden Telleryum'un geri kazanılmasında,
12) Rafine edilmiş diatomit'in üretiminde
13) Fotoğrafçılıkta
14) Brom üretiminde
15) Katran distilasyonunda
16) Hidrojen sülfidin geri kazanılmasında
17) Döküm kumlarında
18) Tekstil sanayinde

Soda sıvı atığının bileşimi Kasikowski *et al.* (2004a) tarafından bildirilen Roskill Information Services Ltd. kaynaklı bilgilerine göre aşağıdaki gibidir.

Çizelge 1.3. Soda Sıvı Atığının İçeriği

Element	Konsantrasyon(kg m ⁻³)
Su	956
CaCl ₂	112
NaCl	56
Ca(OH) ₂	7
CaCO ₃	10
CaSO ₄	1
SiO ₂	3
NH ₃	0,1-0,01

Üretim yönteminde tesisten çıkan sıvı atıkların önemli miktarlarda klorür içermesi, bunun sonucu olarak da nehirleri kirletmesi, ayrıca katı atıklarında çevreye zararlı maddeler içermesi nedeniyle çevre kirliliği söz konusu olmaktadır. Çevre konusunda gerek kamuoyundaki bilinçlenme gerekse bazı hükümetlerin uygulamaya koyduğu sert politikalar nedeniyle sentetik soda külü üreticileri mevcut tesisleri çevreye daha uyumlu hale getirmek için yapılacak ek yatırımların büyük miktarlara ulaşması nedeniyle bazı tesislerini kapatmak zorunda kalmışlardır. Ayrıca bazı soda külü üreticileri mevcut tesislerini çevreyle daha uyumlu hale getirmek için çalışmalar yapmaktadır. Atık azaltma ve değerlendirme konusu fabrika için önemli konulardandır (Anonim 2001).

Bu çalışmada; Mersin Soda A.Ş'den temin edilen distile atık içerisinde kalsiyumun giderilmesi amaçlanmıştır. Sıvı atık içindeki kalsiyumun çöktürülmesi üzerine etkin olan parametreler incelenmiştir.

Deneyleerde “2ⁿ faktöriyel deney tasarım metodu” kullanılarak optimizasyon çalışması yapılmış ve en yüksek çöktürme şartları için, en iyi şartlar tespit edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hidrometalurjik Yöntemler

Ekstraktif metalurjide, cevherlerden metallerin geri kazanılması için kullanılan metotlar hidrometalurji ve pirometalurji olarak ikiye ayrılır. Pirometalurjide ısı büyük rol oynar, hidrometalurjide ise çözücü reaktifler önemlidir. Hidrometalurji genellikle bir cevherdeki istenen metali, konsantre yada ara ürün olarak sulu halde çözmeyi kapsar. Daha sonra bu çözeltiden zenginleştirilmiş ürünler elde edilir (Canterford 2002).

Modern hidrometalurji, ancak 19. yüzyılın sonlarına iki büyük operasyonun keşfedildiği zamanlara dayanır (altın ve gümüşün siyanidasyonu ve Bayer prosesi). Sonraları 1940' larda Amerika'da Manhattan projesi esnasında uranyumun ekstraksiyonu güncel olmuştur. Bundan sonra da hidrometalurjik uygulamalarda sürekli bir ilerleme gerçekleşmiş ve hatta bazı Pirometalurjik proseslerle yer değiştirmeye başlamıştır (Habashi 2005).

Bir bölgede cevheri elde edebilmek için iki yöntemden biri yada ikisi birlikte kullanılabilir. Hangi yöntemin kullanılacağına karar verilirken birçok faktör dikkate alınmalıdır. Bu faktörler; cevherin tenörü, cevherin kompleks yapısı ya da metalurjik olmayan şartlar (coğrafik konum, insan gücü mevcudiyeti, su ve enerji, çevre kısıtlamaları) olarak düşünülebilir (Canterford 2002).

Hidrometalurjik proseslerde düşük tenörlü cevherler tercih edilir. Bu yöntemde cevher doğrudan veya konsantre edilmiş durumda kullanılabilir. Öğütülmüş cevherler uygun bir reaktif kullanılmasıyla ekstraksiyon işlemi doğrudan gerçekleştirilebilir.

Pirometalurjik ekstraksiyon proseslerinde ısıya ihtiyaç duyulduğu için enerji maliyetleri yüksektir. Hidrometalurjik ekstraksiyonda ise; ısı işlemler cevherin özeliğine göre her zaman kullanılmayabilir. Isıl işlemlerin kullanıldığı prosesler daha çok yüksek tenörlü cevherler veya konsantre ara ürünlerdir. Cevhere verilen ısının bir miktarı cevherin gang

kısımları için harcanacağından ısı kayıplarında artış olacaktır. Hidrometalurjik işlemlerde kullanılan reaktif istenen metali çözdüğünden gang minerallerine harcanabilecek enerjiye ihtiyaç duyulmaz (Çalban 2002).

Pirometalurjik işlemlerde ortama verilen ısı neticesinde meydana gelen baca gazları çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bilhassa SO₂ gazı canlılar üzerinde tahrip edici özelliğe sahiptir. Hidrometalurjik proseslerde sulu çözeltilerin kullanılması çevrenin korunması açısından oldukça uygundur. Hidrometalurjik işlemler için gerekli olan temel kimyasal maddeler bol ve ucuzdur. Bunun yanısıra, Pirometalurjik tesisler genellikle büyük kapasiteye gerektirirler ve aynı zamanda bu tesislerin işletme ve yatırım maliyetleri yüksektir. Hidrometalurjik tesislerin işletme ve yatırım maliyetleri düşük olup, küçük kapasiteli işletmeler için uygundur. (Çalban 2002).

Bir hidrometalurjik proses üç temel adımdan ibarettir;

1) Liçing işlemi; uygun bir reaktif kullanılarak cevheri kısmen veya tamamen çözme işlemidir. Liçing sonucunda çözünen metal çözeltilere geçer, çözünmeyen kısımlarda atık halinde. Atık süzme işlemiyle ortamdan uzaklaştırılır.

2) Çözeltilerin saflaştırılması; liçing işlemi sonucunda, atık kısımlardan ayrıştırılmış çözeltiler saflaştırma işlemine tabi tutulur.

3) Çöktürme işlemi; liç çözeltilesindeki çözünmüş metal veya bileşikler çöktürücü reaktifler kullanılarak elde edilir.

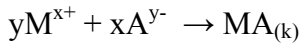
2.2. Çöktürme Metodu

Metallerin ya da inorganik bileşiklerin sulu çözeltilerden çöktürülmesi, fiziksel ya da kimyasal özelliktedir. Kimyasal süreçler; hidrolitik etkiye, iyonik etkileşime ya da indirgenmeye bağlı olarak değişir (Habashi 1995).

Geçen 30 yılda çöktürme yöntemleri büyük ilerleme göstermiştir. Saf metal tozları basınç teknolojisi kullanılarak sulu çözeltilerden elde edilebilmekte, tozların şekil ve türleri istenildiğinde bazı organik katkıları kullanılarak değiştirilebilmektedir. Çöktürme süreçleri ya kimyasal ya da fizikseldir. Kimyasal süreçler indirgenme ve yer değiştirme dahil olmak üzere hidrolitik yada iyonik olabilir. İndirgenme içeren tepkimeler; iyonik, iyonik olmayan, elektrokimyasal ya da elektrolitik olabilir (Habashi 1995).

2.2.1. Kristallendirme

Çözeltilerden saf bileşikler elde etmenin en yaygın işlemi kristallendirmedir. Sıcaklıkla bir tuzun çözünürlüğünün artacağı gerçeğine dayanarak, soğutma ile kristallerin kolaylıkla çökeceği bir doymuş çözelti elde edilir (Habashi 1995).



Elde edilen kristaller genellikle kristal suyu içerirler. Örneğin bakır sülfatın kristalleşmesi esnasında çoklukla $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ elde edilir. Doymuş çözelti hızlı bir şekilde soğutulursa küçük kristaller, soğutma yavaşsa kristal büyüme hızının çekirdeklenme hızından yüksek olması sebebiyle iri kristaller oluşur. Çözeltinin kaynama noktası üzerindeki sıcaklıklarda ve basınç altında pek çok tuzun çözünürlüğü azalır böylece kristaller meydana gelir (Habashi 1995).

2.2.2. İkili karışım

İkili bir karışımın çözeltilerden kristallenmesi; heterojen bir karışıma, karışık kristallere ya da çift tuzlara yol açabilir (Habashi 1995).

2.2.2.a. Heterojen bir karışımın oluşumu

İki orijinal tuzdan bir karışım meydana gelir. Bunlar sulu ya da susuz olabilir. Örneğin NaCl ve KCl karışımı suda çözüldüğünde ve çözeltinin kristalleşmesi başladığında,

elde edilen katılar NaCl ve KCl'nin bir karışımı olacaktır. Her tuz kristallenme sırasında kendi özelliğini korur (Habashi 1995).

2.2.3 Karışık Kristallerin Oluşumu

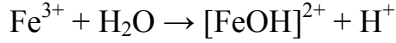
Bu durumda bileşen tuzların oranının basit bir stokiyometrik orana uymadığı homojen bir karışım elde edilir. Örneğin bir $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ karışımı suda çözüldüğünde ve çözeltinin kristallenmesine olanak verildiğinde bakır ve demir iyonlarının düzensiz bir kristal katı oldukları görülür. Yani yapısında Fe bulunduran $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kristalleri ve yapısında Cu bulunduran $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kristalleri elde edilir. Bu yapı katı çözelti olarak bilinir ve iki iyonun izomorf yer değiştirmesi $(\text{Cu,Fe})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ifade edilir. Karışık kristallerin X-ışınları kırınım verileri orijinal tuzlarınkine olacak fakat bu çizgiler hafifçe kaymış olacaktır. Yani bu durumda iki tuz da kendi özelliklerini tam olarak koruyamayacaktır (Habashi 1995).

2.2.4. Çift Tuz Oluşumu

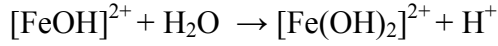
Bu durumda iki tuzdan farklı kimyasal özelliğe sahip ve farklı X-ışınları kırınım verileri olan bir bileşik oluşur. Örneğin $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün suda çözünmesine ve çözeltinin kristallenmesine olanak verildiğinde ferroz amonyum sülfat olarak bilinen $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip bileşik elde edilir. Çift tuzlar $\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülüyle ifade edilir (Habashi 1995).

2.3. Hidroliz

Sulu çözeltilerde tuz iyonlar hidroliz olabilir. Metal iyonları H_2O iyonlarına öyle bağlanırlar ki su dipolünün eksi ucu artı yüklü metal iyonuna doğru yönelir. Bağlı su moleküllerinden derhal H^+ kaybı olur (Habashi 1995).



Bu hidroliz süreci yüksüz bir tür oluşuncaya kadar devam eder.



Metal iyonları elektriksel bakımdan yüksüz duruma geldiklerinde onları ayrı tutan iyonik kuvvetler ortadan kalkar ve bu yüzden çökeltme meydana gelir (Habashi 1995).

2.3.1. Ortamın Etkisi

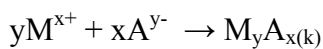
Hidrolitik ürünün kristal şekli çökeltmenin meydana geldiği ortama bağlıdır. Öyleki SO_4^{-2} ve NO_3^- ortamında $\gamma\text{-Fe}(\text{OH})_3$ çökerken, Cl^- ve F^- ortamında ferik iyonu hidroliz olduğunda $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_3$ meydana gelir. Endüstriyel çöktürmeler kolayca süzülen ve yıkanan bir kristal ürün elde edilecek şekilde tasarlanır (Habashi 1995).

2.3.2. Hidroliz Ürünleri

Hidroliz ürünleri ortamın pH'ına, sıcaklığına ve metal iyonunun doğasına bağlı olarak hidroksitler, oksitler, hidratlı oksitler ya da hidroksi tuzlar oluşabilir (Habashi 1995).

2.4. İyonik Çöktürme

İyonik çöktürme; çökmenin derhal gerçekleştirileceği koşullar altında metal iyonları içeren bir çözeltiye bir çözügen eklendiğinde çözünürlüğü çok düşük olan bir bileşik oluşması esasına dayanır (Habashi 1995).



Çözeltiye bir indirgeyici eklenmesi ile çökelek meydana gelebilir. Böyle bir durumda; yüksek değerlikteki bir metal iyonu düşük bir değerliğe indirgenir, çözültide bir kısım

anyonların bulunuşu çözünmez bir bileşğin çökmesine yol açar. Eklenen indirgeyici madde diğer türlere kendiliğinden yükseltgenir böylece toplam tepkime aşağıdaki şekilde oluşur (Habashi 1995).

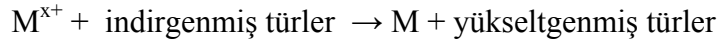


2.5. İndirgemeyle Çöktürme

İndirgeme ile çöktürme, ya sulu çözeltilerde homojen olarak ya da sulu bir çözeltide katı bir evre arasında heterojen olarak elektronların aktarımını kapsar (Habashi 1995).

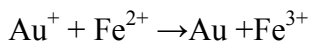
2.5.1. Homojen İndirgenme

Bu süreç iyoniktir ya da iyonik değildir. Her iki durumda da metalin çökmesine ve eklenen maddenin kendiliğinden yükseltgenmesine yol açan indirgeyici bir madde eklenmesi söz konusudur (Habashi 1995).

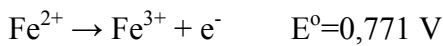


2.5.1.a. İyonik süreçler

İndirgeyici maddeler ferroz, sülfid, hipofosfit iyonu gibi maddelerdir. Örneğin endüstriyel klorür liç çözeltilerinden altın aşağıdaki tepkime ile ferroz asit çözeltisi kullanılarak çöktürülür (Habashi 1995).



Bu eşitlik yükseltgenme-indirgenme çifti olarak da verilebilir.

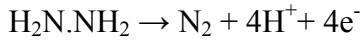


$E^{\circ}=1,68 \text{ V} - 0,771 \text{ V} = 0,909 \text{ V}$ olur.

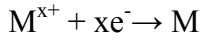
2.5.1.b. İyonik Olmayan Süreçler

Bu süreçlerde indirgeyici madde, hidrojen, karbon monoksit, formaldehit ya da hidrazin gibi bir iyonik olmayan ya da moleküler türlerdir (Habashi 1995).

Yükseltme süreci



tepkimesiyle oluşur. Metal iyonlarının indirgenmesi ise aşağıda ki gibi genelleştirilebilir.



2.5.2. Heterojen İndirgenme

Bu süreçlerde elektron aktarımı kendiliğinden indirgeyici bir madde (elektrokimyasal süreç) ya da bir elektrolitik hücre (elektrolitik süreç) olabilen katı bir yüzeyde gerçekleşir (Habashi 1995).

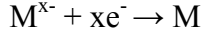
2.5.2.1. Elektrokimyasal Süreçler

Elektrokimyasal süreçlerde indirgeyici; bir katı madde aktif kömür ya da çözeltildeki metal iyonundan daha az asal olan bir metaldir. Başlangıçta kömür; CO ya da CO₂ ye oksitlenir (Habashi 1995).



2.5.2.2. Elektrolitik Süreçler

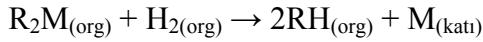
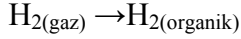
Elektrolitik süreçlerde bir metalin kendi çözeltisinden çöktürülmesi; bir doğru akım kaynağından bir dış elektrogüdü kuvvet uygulanmasıyla gerçekleştirilir. Reaksiyon



şeklinde olur.

2.6. Yerdeğiştirme

Birçok metal iyonları bir eşgüdüm (koordinasyon) bağı oluşturmayla organik çözücülerle kazanılır. Bu yüklü organik evre bir basınçlı kapta, yüksek sıcaklık ve basınçta işlendiğinde metal toz halinde çöktürülür ve organik evre yeniden kazanılır. Süreç sulu bir evreden hidrojenle çöktürmeye kıyasla reaksiyonda iyonik türler yer almadığından yer değiştirme ile çöktürme olarak tarif edilebilir (Habashi 1995).

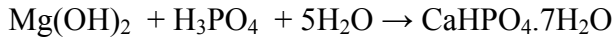
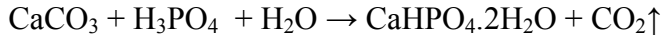


Burada RH organik çözücü ve M iki değerlikli bir metaldir.

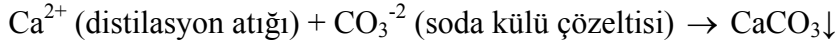
T. Kasikowski ve *et. al.* (2004a), Yaptıkları çalışmada soda fabrikalarının çevreye olan negatif etkilerini azaltan beş metot sunmuşlardır.

1. Ham tuz saflaştırma arıtmadan gelen süspansiyonun ortofosforik asit ile reaksiyonundan kalsiyum magnezyum fosfat eldesi
2. Soda proses atığından tebeşir çökelekleri üretimi
3. Jips ve yarı tuz çözeltisi üretimi
4. Fabrika güç tesislerinden baca gazının desülfürizasyonu
5. Distile atığının yararlı şekilde kullanılması

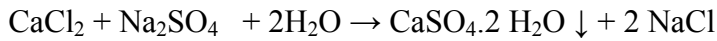
Burada birinci metotta; ham tuz çözeltisindeki magnezyum ve kalsiyum iyonları CaCO_3 ve Mg(OH)_2 şeklinde çöktürülür ve oluşturulan çökelekler ortofosforik asit ile muamele edilerek kalsiyum ve magnezyum hidrofosfatlar üretilmiştir. Kalsiyum ve magnezyum oranı yüksek bu bileşikler hayvan yemlerine eklenerek besin değeri yüksek yemler elde edilmiştir.



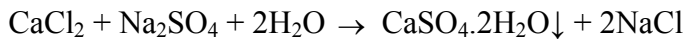
İkinci. metotta; distile atıktaki (Ca) iyonları soda külü çözeltisindeki karbonat kullanılarak kalsiyum karbonat şeklinde çöktürülmüştür.



Üçüncü metotta ise soda sıvı atığı kalsiyum klorür ile sülfat atık çamurundan gelen sülfat iyonları reaksiyona sokularak jips üretilmiştir. Ayrıca burada; yan ürün olarak tuz çözeltisi de elde edilir.



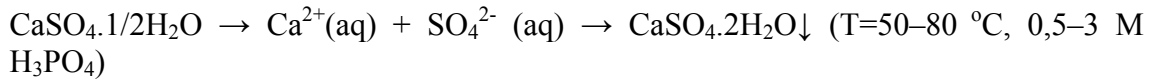
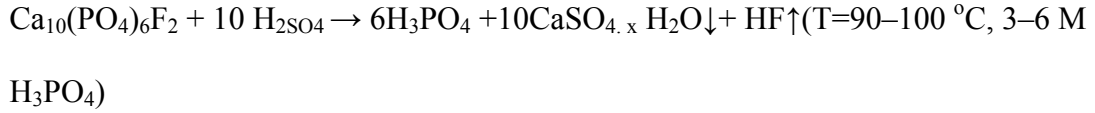
T. Kasikowski *et. al* (2004b), Amonyak soda prosesinden distile atığın kullanımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada; soda sıvı atığının soda prosesi atık çamurundaki sülfat iyonları kullanılarak jips şeklinde kalsiyum sülfat çöktürmüşlerdir.



Bu çalışmayla; soda sıvı atığından jips üretmenin mümkün olduğu görülmüştür.

G. J. Witkamp and C. Koopman (2000), Jipsi saf halde elde etmek; yan ürün olarak da değerli lantanit kazanmak için fosforik asit üretimi prosesinden lantanitlerin ekstraksiyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada; bilinen florapatit cevheri ve sülfürik asit kullanılarak fosforik asit üretimi prosesinden asit konsantrasyonu ve

sıcaklığa bağlı olarak kalsiyum sülfat hemi hidrat ($x=1/2$, HH) ya da dihidrat ($x=2$, DH (jips)) üretilebileceğini göstermişlerdir.



Erica J. Wanless *et. al.* (2004), sıcak asidik mangan sülfat çözeltisinde jips-anhidrit dönüşümünü incelemişlerdir ve birkaç analitik metodu kullanarak karşılaştırmalı bir kinetik çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada; mangan/sülfürik asit ortamında (36 g Mn^{2+} /kg çözelti ve 36 g H_2SO_4 /kg T=95 $^\circ\text{C}$) jipsin anhidrite dönüşümünün yavaşça yürüdüğünü gözlemişlerdir. Dönüşümün kinetiği jips için ya/yâda anhidrit mol fraksiyonu oranının zamana karşı değişimini incelemişlerdir. Kinetik otokatalitik prosese uymuştur (başlangıç materyali olarak çok saf jips kullanılmıştır).

Erica J. Wanless *et. al.* (2007), asidik mangan sülfat çözeltisinde 30'dan 105 $^\circ\text{C}$ 'ye değişen sıcaklık aralığında kalsiyum sülfat tuzlarının çözünürlüğünü incelemişlerdir. Bu çalışmada; jipsin çözünürlüğünü belirlemek için proses likörü olarak 0-72 g/kg Mn^{2+} (sülfat olarak) ve 0-72 g/kg H_2SO_4 çözeltisi kullanmışlardır. 80 $^\circ\text{C}$ ve altındaki sıcaklıklarda Mn^{2+} (sülfat olarak)'in çözünürlüğü azalırken, jipsin çözünürlüğün bisülfat iyonlarının disosiyasyon dengesiyle uyumlu olarak sülfürik asit konsantrasyonu ve sıcaklığın artışıyla arttığını gözlemişlerdir. 80 $^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde jipsin anhidrite dönüşümünün Mn^{2+} ve H_2SO_4 konsantrasyonuna bağlı olduğunu ispatlamışlardır. Hemihidrat 105 $^\circ\text{C}$ 'de üretilmiştir. Birkaç ampirik metot 80 $^\circ\text{C}$ 'deki çözünürlük verileri kullanılarak geliştirilmiş ve doğru bir şekilde jipsin deneysel asidik mangan çözeltilerinde çözünürlüğünü tahmin etmişlerdir.

Omneya M. El- Hussaini and Tarek M. M. Ibrahim (2007), Anhidrit- jips üretimi ve yan ürün olarak nadir yeryüzü elementlerinin geri kazanılması üzerine yaptıkları bir çalışmada, florür (CaF_2) sülfürik asit ile reaksiyona sokularak jips ve susuz jips karışımı

elde edilmiş bunun yanısıra hidrojen florür ortaya çıkmıştır. Toryum ve uranyum DEHPA/TBP kullanılarak liç liköründen ekstrakte edilmiştir. Rafinatın pH=1' e ayarlanmış ve nadir yeryüzü elementleri oksalik asitle çöktürülmüştür. Bu çalışmada; jips ve susuz jipsin ve nadir yeryüzü elementlerinin çözünmesinin hem asit konsantrasyonuna hem de liç sıcaklığına bağlı olduğu görülmüştür.

J. E. Dutrizac and A. Kuiper (2006), Kalsiyum sülfat çözünürlüklerini nikel sülfat-klorür çözeltilerine benzeterek 20°C'den 95°C'ye kadar olan sıcaklıklarda ısıtma - soğutma yaparak belirlemişlerdir. Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü, NiSO₄ konsantrasyonu 1,4 Molara kadar arttıkça kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün azaldığı görülmüştür. Asıl azalma 0 ile 0,3 M NiSO₄ konsantrasyon aralığında belirgin olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ana çözelti 0,15 M H₂SO₄, 0,2 M Fe(SO₄)_{1,5}, 0,3 M LiCl içermektedir. 1,3 M NiSO₄ konsantrasyonuna sahip ana çözeltide H₂SO₄ konsantrasyonunun (0-0,7 M) ve ferik sülfat konsantrasyonunun M=1' e kadar artışıyla 60°C nin altında kalsiyum sülfatın çözünürlüğü azalmıştır. Fakat yüksek sıcaklıklarda ters bir etki gözlenmiştir. Klorür konsantrasyonunun artışıyla ana çözeltide kalsiyum sülfatın çözünürlüğü düzenli bir şekilde azalma göstermiştir ve sıcaklığın etkisiz olduğu ispatlanmıştır. Ana çözeltide M=0,5'e kadar Na₂SO₄ varlığında tüm sıcaklıklarda kalsiyum sülfatın çözünürlüğü biraz artmıştır. Ancak hem Na₂SO₄ ve hem de Fe(SO₄)₄'in varlığı 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sodyum jarosit şeklinde çökme ile sonuçlanmıştır. Jipsten anhidrit jipse dönüşüm sıcaklığın artmasıyla yüksek asit, tuz konsantrasyonuna ve susuz jips çekirdeklerine bağlı olarak yürümektedir. Karışık bir değişim izleyen çözünürlüklerin aksine doymuş kalsiyum sülfat çözeltilerinin yoğunluğu sistematik olarak her hangi bir çözelti türünün artışı ya da azalmasıyla arttığı gözlenmiştir. Yani artan sıcaklıkla lineer bir hal almaktadır.

Samia K. Hamdona and Umamia A. Al Hadad (2007), Metal iyonları varlığında kalsiyum sülfat dihidratın kristalizasyonunu incelemişlerdir. Sodyum klorür çözeltisinde bazı metal iyonları varlığında jipsi kristallendirmişlerdir. Metal iyonlarının ilavesi düşük konsantrasyonlarda bile (10⁻⁶ mol.L⁻¹) önemli derecede jipsin kristalleşmesini geciktirmiştir. Karışım katkılarının kristalizasyon oranına etkisi araştırılmış ve metal iyonlarının jips kristallerinin yüzeyine doğrudan absorpsiyonu karşılaştırılmıştır. Sonuç

olarak, metal iyonlarının kalsiyum sülfatın çöktürülmesini engellediğini göstermiştir. Engelleme derecesinin metal iyonları konsantrasyonu ve saturasyon derecesine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Çökme oranı sırasıyla Cd> Cu>Fe>Cr varlığında azalmıştır. Tamamen çökme hiçbir şartta tamamen çökme gözlenmemiştir.

Zukiswa S. Raditladi *et. al.* (2003), Soda külünün saflığı ve morfolojisi üzerine modifiye edicilerinin etkisini araştırmışlardır. Botswana soda külü depolama havuzlarından elde edilen T-tuzlu su çözeltisi farklı modifiye edicilerin (alüminyum, silikat, Triton X-100 ve kalsiyum) soda külü morfolojisi ve saflığı üzerine etkisini incelemişlerdir. Alüminyum ve kalsiyumun en iyi modifiye edici olduğunu tespit etmişlerdir. Kristaller X-Ray difraktometresi (XRD), çevresel elektron tarayıcı mikroskop (ESEM), enerji dispersif cihazı X-Ray (EDX) kullanılmıştır. Farklı modifiyecilerin ilavesi varlığı farklı morfolojileri ortaya çıkardığını bulmuşlardır. T X-100 modifiyecisinin yaklaşık %0,86 Cl tuttuğunu alüminyum ve kalsiyumun ise %0,22 Cl tuttuğunu ispatlamışlardır..

Oleg D. Linnikow (2000), Sülfat kabuk şekillenmesinin başlangıç zamanını inceleyen bir çalışmada ısı değiştirici yüzeylerindeki kristalizasyonlarında kalsiyum sülfatın kinetiğini araştırmıştır. Yaptığı bu çalışmada ısı transfer yüzeyi ile paralel olarak kristallerin büyüdüğünü göstermiştir. Deneysel şartlar altında tanımlanan süper saturasyona bağlı olarak quadratik terimler olarak tanımlanmış. Aynı şartlar altında karışık bir şekil meydana gelmiştir. Spesifik yüzey enerjisi ve kristal artışı prosesi aktivasyon enerjisini belirlemiştir.

2.7. İstatistiksel Deney Tasarımı

Zaman ilerledikçe bilim ve teknoloji hızlı bir şekilde değişirken, istatistikte birtakım değişikliklere uğramıştır. Bilgisayar ve istatistiğin bir arada kullanılması da yeni sayılabilecek bir gelişmedir. Bilhassa 1970'li yılların sonlarında bilgisayarların yaygın bir şekilde kullanılması, bilgisayar istatistiğinin gelişmesine yardımcı olmuş ve gelişmeler endüstriyel alana olduğu gibi yansımıştır (Çalban 2002).

İstatistik genel olarak var olan herhangi bir gerçeğin, sayısal olarak ifadesidir. Bu meyanda gerek ekonomi alanında ve gerekse fen, sosyal, tıp, mühendislik, jeolojik ve astronomik alanlarında, herhangi bir konunun mahiyeti sayısal olarak anlatılabilir (Çalban 2002).

Bugün endüstriyel olarak yürütülen araştırma ve geliştirme projelerinin temelinde etkin ve ekonomik çalışma prensipleri yatmaktadır. Teknolojik değişimlerin çok hızlı gelişmesi endüstri alanında kendisini daha da göstermektedir. O halde, yapılacak araştırmalar minimum derecede enerji ve işletme maliyetine sahip olmalıdır. Bugün kimya endüstrisi, bu değişimleri yakından ele almakta ve uygulamaya yönelik çalışmalarını sürdürmektedir (Çalban 2002). İstatistiksel tasarımların en çok kullanıldığı alan ise kimya mühendisliğidir (Özgör 1985).

Endüstriyel çapta yapılan araştırmalar genel olarak birkaç basamakta incelenebilir.

- 1) Üzerinde araştırma yapılacak konu belirlenir. Konu hakkında gerekli olan materyaller hazırlanır, deney sistemi kurulur ve test edilir (ön araştırma).
- 2) Düşünülen deneyler gerçekleştirilir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilir. Bu verilerle etkin olmayan parametreler belirlenir (eleme tasarımı).
- 3) Bütün bunlardan sonra en az enerji ve maliyete sahip en kaliteli ürünün elde edilebileceği şartlar belirlenir (optimizasyon).

Bu araştırmalar yapılmadan önce, sistemde etkin olan parametreler tespit edilir. Mümkün olduğunca en çok parametrenin kullanıldığı ve en az denemenin yapıldığı istatistiksel metot seçilir. Daha sonra parametrelerin tümünü veya etkin olanlarını içeren sistemi kolay bir şekilde temsil edebilecek bir model oluşturulur.

Deneyler tasarlanırken, bağımlı ve bağımsız değişkenler tespit edilir. Değişkenlere ait seviyeler oluşturulur ve yapılacak deney sayısı tayin edilir. Deneyler belli bir sistem dâhilinde 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 tasarımı ampirik, regresyon ve varyans analizlerinin kullanımı oldukça kolaylaştırıcı etkiye sahiptir (Montgomery 1984).

İstatistiksel deney metodu olan 2^n faktöriyel deney tasarımı, birden fazla değişkenle yapılabilecek en az sayıda deneyle sonuca ulaşmak için yapılan bir tasarımıdır. Bu yöntem geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Deney tasarımı aynı zamanda daha önce yapılan deneylerde elde edilen bilgilerin yeni deney serileri tasarımında kullanılmasını sağlar. 2^n faktöriyel deney tasarımının kullanılmasında diğer önemli bir neden de; kısa bir hesaplama tekniği olan Yates Tekniği'nin uygulanışıdır. 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 seçilmelidir. Bunun için bazı ön denemelerin yapılması icap eder. 2^n faktöriyel deney 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 1984, Massacci *et al.* 1998).

Faktöriyel deney tasarım metodlarından elde edilen varyans analiz tabloları kullanılarak matematiksel modeller türetilebilir. Modelin sistemi temsil etmediği düşünülürse değiştirilip yeni deneyler tasarlanır. Bu sayede sistem için en uygun model elde edilir (Çalban 2002).

Denemeler veya matematiksel denklemlerle elde edilen sonuçlara “bağımlı değişken” veya cevap değişkeni denir. Cevap değişkenleri doğrudan rakamlar kullanılarak kantitatif olarak ifade edilebilirler (Çalban 2002).

Deneyler esnasında kontrol edilebilen ve ölçüleri ayarlanabilen değişkenlere “bağımsız değişkenler (parametreler)” denir. Sistemde sadece etkin olan parametrelerle çalışılır.

Faktöriyel deney tasarımıında tasarlanan deneyler rast gele seçilerek yapılırsa araştırmacıdan kaynaklanan hatalar minimize edilebilir.

2.7.1. İstatistiksel Kavramlar

İstatistik biliminde kullanılan bazı kavramlardan aşağıda söz edilmiştir.

Hata kavramı: Endüstriyel alanda, pilot tesislerde veya laboratuvar alanında yapılan çalışmalarda meydana gelebilecek yanlışlıkların tümüne hata denir. Bu hatalar şöyle açıklanabilir.

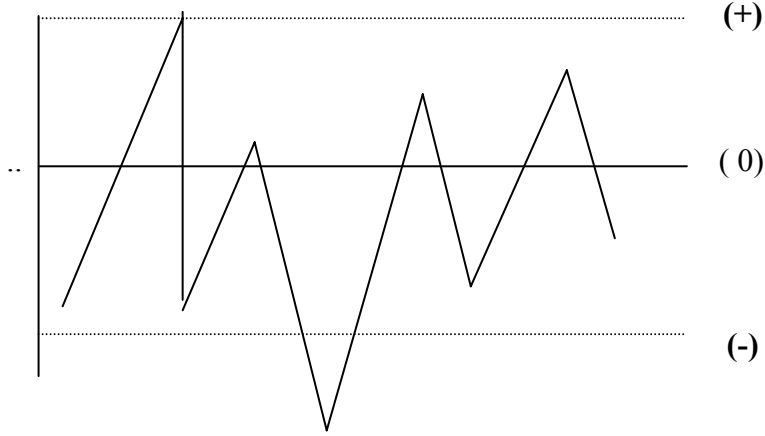
Sistemik hatalar: Kullanılan aletlerden, uygulanacak yöntemlerden veya birtakım fonksiyonların uygulanmasından kaynaklanan her ölçüm ve gözlem sonucunda ortaya çıkan aynı karakterli hatalardır. Bu hataların telafi edilmesi aletlerin ve yöntemin değiştirilmesi ile giderilebilir. Ölçümlerdeki farklılaşma da, ölçüm aralığında meydana gelen hata miktarı kadar değiştirilmesiyle mümkün olabilmektedir (Çalban 2002, şayan 1998, Arıcı 1998).

Araştırmacıdan kaynaklanan kişisel hatalar: Deneyi yapan araştırmacı deneyde kullandığı araçlar ve aletler v.s. gibi malzemelerin kullanımına vakıf değilse sistemi ve sitemin çalışma prensiplerine hakim değilse kişisel hatalar ortaya çıkar. Bu tip hataları minimize etmek için araştırmacılar son derece dikkatli olması gereklidir.

Rastlantı Hataları (Deneysel Hata): İncelemeler esnasında birtakım etkenler sistem üzerinde önemli olabilmektedir. Bildiğimiz veya gözümüzden kaçan sonsuz sayıda iç ve dış değişkenler, etkin rol oynayabilmektedir. Bu değişkenler 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 bilinemeyen veya denetlenemediği için serbest bırakılan değişkenlere “serbest değişkenler” adı verilir. Bu değişkenler tespit edilemediği veya

denetlenemediği sürece, sonuçların güvenilirlik düzeyi ve doğruluğu daima şüpheli olacaktır (Özgör 1985).

İstatistikte serbest değişkenlerin neden olduğu hataları anlayabilmek için birtakım kontrol mekanizmaları geliştirilmiştir. Örneğin; ölçüm sonuçları bir koordinat eksenine üzerine yerleştirilir. Koordinat ekseninde (+) ve (-) değerlerinin yer aldığı 2 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 eksenine Şekil 2.1.'de gösterilmiştir (Çalban 2002).



Şekil 2.1. Rastlantı Hatalarının Değerlendirilmesi

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.

Popülasyon: Çeşitli özellikte olan cisimlerin (denenenler) meydana getirmiş olduğu sonlu veya sonsuz bir topluluktur.

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 gurubu oluşturan deneyler ya rastgele seçilerek (bir torbadan çekilecek kura sonucu elde edilen sıra sonucu) veya önceden oluşturulmuş deney sırasını değiştirmeden yapılır.

Faktöriyel deney tasarımı yapılırken faydalanılan birçok kavram vardır.

Aritmetik ortalama: Yapılan denemelerde elde edilen ölçüm değerlerinin ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$) toplam deney sayısına oranıdır.

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

Mod (tepe) değeri: Bir örnekte frekansı en yüksek olan, yani sıkça rastlanan ölçü değerlerine denir. Yalnızca bir maksimum oluşmuşsa tek bir mod değeri alınır, fakat U şeklinde oluşmuşsa o zaman, 2 mod değeri seçilir.

Medyan (ortanca): Bir örnekteki denenen değerler, küçükten büyüğe sıralandığı zaman, denenenlerin sayısı tek olması durumunda ortadaki değere “ortanca” denir.

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

$$\text{Varyans genişliği} = X_{\max} - X_{\min} \quad (2)$$

Varyans: Örnek içinde denemeler sonucu elde edilen her bir sonucun, aritmetik ortalamadan çıkarılarak kareler toplamının alınmasıdır.

$$\begin{aligned} \text{Varyans}(S) &= (X_1 - \bar{X})^2 + (X_2 - \bar{X})^2 + \dots + (X_n - \bar{X})^2 \\ S &= \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Varyans ortalaması (kareler ortalaması): üstteki denklem sonucunda elde edilen varyans değerinin serbestlik derecesine bölümünden elde edilen değerdir.

$$S^2 = \frac{S}{n-1} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (4)$$

Standart sapma: Varyans ortalama değerinin kareköküdür.

$$SS = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (5)$$

Aritmetik Ortalamanın Standart Sapması:

$$S_{\bar{X}} = \frac{SS}{\sqrt{n}} \quad (n = \text{tekrar sayısı}) \quad (6)$$

Serbestlik Derecesi: 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” ise serbestlik derecesi “n” dir. Ortalama varyans hesaplanırken

“n” yerine “n-1” kullanılmaktadır. Bunun sebebi; ortalama varyans hesabında diğer bir istatistik değeri olan, aritmetik ortalamanın kullanılmasıdır. Bu yüzden; aritmetik ortalama değeri aynı zamanda, elde veriler üzerinde bir sınırlama teşkil edeceğinden “n-1” alınmıştır. O halde, serbestlik derecesi “n-1” alınmalıdır. n adet veri ile k tane grup oluşturulmuşsa serbestlik derecesi şu şekilde genelleştirilebilir (Çalban 2002).

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

$$G_nSD = G_İSD + GASD \quad (7)$$

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.

$$\begin{aligned} G_İSD &= \sum_{j=1}^n (m_j - 1) = \sum_{j=1}^n (m_j - k) = n - k \\ GASD &= k - 1 \end{aligned} \quad (8)$$

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

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 (Çalban 2002).

Sadece belirli bir değer alabilen süreksiz rastlantı değişkenleri için örnek olarakda, Binominal, Poisson dağılımı verilebilir. $+\infty$ ve $-\infty$ 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 sahaları oldukça geniş durumdadır (Çalban 2002).

Normal dağılım: Rastlantı değişkenleri ile elde edilen sonuçların değişim değerlerinin göz önüne alınmasıyla meydana gelen ihtimal dereceleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir. $P(X \leq X_1)$ ifadesi; X rastlantı değişkeninin X_1 'e eşit veya küçük olma durumunu gösterdiğini düşünürsek.

$$P(X \leq X_1) = F(X_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{X_1} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (9)$$

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

$$P(X_2 \leq X \leq X_1) = F(X_1) - F(X_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{X_2}^{X_1} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (10)$$

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

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (11)$$

Standart Normal dağılımın kullanılmasıyla, rastlantı değişkeni aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

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

F Dağılımı: Normal dağılım gösteren iki popülasyonda parametre değerleri μ_1, σ_1 ve μ_2, σ_2 olsun. iki popülasyondan birer örnek alındığını varsayalım, o zaman denemesi

yapılan n_1 ve n_2 değerlerine tekabül eden varyanslar S_1 (serbestlik derecesi $v_1 = n_1 - 1$), S_2 (serbestlik derecesi $v_2 = n_2 - 1$) ve F değeri (rastlantı değişkeni)

$$F(v_1, v_2) = \frac{S_1^2 / \sigma_1^2}{S_2^2 / \sigma_2^2} \quad (13)$$

olarak tanımlanır.

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

Bu iki varyansın aynı popülasyon varyansı σ 'nın iki farklı tahmin değeri olup olmadığını görmek için aşağıdaki denklemlerden faydalanılır.

- 1) $S_1^2 / S_2^2 \geq F$, α değeri ise %100 α yanılma ihtimaline karşılık S_1 ve S_2 aynı σ varyansının iki ayrı tahmini değerini gösterir.
- 2) $S_1^2 / S_2^2 \geq F$, α değeri ise %100 $(1-\alpha)$ doğrulama ihtimaline karşılık S_1 ve S_2 aynı σ varyansının iki aynı tahmini değeridir (Özgör 1985; Şayan 1998).

α değeri güven sınırı demektir. Deneylede belli bir hata değerini ifade eder. α değeri ne kadar küçük seçilirse deneyler o derecede hassas olacaktır. Kimya sanayisinde en çok kullanılan hata değerleri %1 ile %5 aralığındadır (Çalban 2002).

Güven aralığı: Denetlenebilen değişkenlerin etki derecelerini kontrol edebilmek için dikkate alınacak hata riski önceden belirlenmelidir. Güven sınırı %1 olan denemelerde parametrelerin etkisi gözlenemezken, %5 hata oranında değerlendirildiği zaman etkili olduğu görülebilir. Denemelerin hassasiyetle yapılması; aynı deneylerin tekrarlanması, değişkenleri kontrol altında tutulması ve ölçüm yapan aletlerin duyarlılığının artırılması hata riskini oldukça azaltabilir (Çalban 2002; Özgör 1985).

2.7.2. Varyans Analizi

Normal dağılım gösteren 2 ya da daha çok örnek (grup) arasındaki farkların önemli olup olmadığına karar vermek veya bu farklılıkların sebeplerini kontrol etmek için kullanılan analize varyans analizi denir. Varyans analizi şu şekilde hesaplanabilir (Çalban 2002).

$$X - \mu = (X - \bar{X}) + (\bar{X} - \mu) \quad (14)$$

$$\sum_1^k (X - \bar{X}) = 0 \quad (15)$$

$$\sum_1^N (X - \mu)^2 = \sum_1^k \sum_1^n (X - \bar{X})^2 + \sum_1^k n(\bar{X} - \mu)^2 \quad (16)$$

(N) Normal dağılım gösteren bir popülasyondaki birey sayısı

(k) grup sayısı

(n) gruptaki birey sayısı,

(X) her bir bireyin ölçüsü

Popülasyon genel varyansı (G_nV);

$$G_nV = GIV + GAV \quad (17)$$

G_nV , Popülasyona ait toplam varyans

$$G_nV = V^2$$

GIV , Gruplar içi varyans

$$GIV = \sum_1^k V_i^2$$

GAV , Gruplar arası varyans

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

Toplam varyans değeri; grupların kendi içindeki varyans değerleri (kalan varyans veya hata varyansı) ve gruplar arasındaki varyans değerlerinin toplamından meydana

gelmektedir. Ortalama varyans ve serbestlik dereceleri ise, aşağıdaki şekilde hesaplanabilir (Çalban 2002).

Popülasyon için: Ortalama varyans (σ^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.

$$(N-1) \sigma^2 = k(n-1) S_{iç}^2 + (k-1) S_{ara}^2 \quad (18)$$

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

$$F = \frac{(N-1)\sigma^2 - k(n-1)S_{iç}^2}{(k-1)S_{iç}^2} \quad (19)$$

Normal bir popülasyonda σ^2 ve $S_{iç}^2$ terimleri birbirine eşit alınırsa denklem;

$$F = \frac{(N-1) - k(n-1)}{(k-1)} \text{ şeklinde olacaktır.} \quad (20)$$

İstatistikte varsayımları test etmek için varyans analizi yapmak şarttır. Bunun için gruplardan alınan örneklerin aritmetik ortalamaları, genel ve ortalama varyans değerleri hesaplanmalı sonra gruplara ait örnekler birleştirilip popülasyonu temsil eden bu örnek üzerinden aynı şekilde aritmetik ortalama, genel ve ortalama varyans değerleri bulunmalıdır. Bütün sonuçlar kullanılarak varyans analiz tablosu oluşturulur. Her bir değişkenin serbestlik derecesi ve varyans hesaplamaları yapılır. Bu değerlerle ilişkili ortalama varyans değerleri bulunur ve gruplar arası, gruplar içi varyans değerleri kullanılarak karar üzerinde etkin olan F değerleri hesap edilir. Belli bir güven düzeyindeki F değerleri tablolardan bulunur. Hesaplanan F değerleri ile tablodan bulunan değerler karşılaştırılır. İki değer arasındaki büyüklük ve küçüklük değerleri

parametrelerin etkinlik derecelerini ifade eder (Çalban 2002). Örnek varyans analiz tablosu Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Varyans Analiz Tablosu.

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

2.7.3. Anova Tabloları

Anova tabloları, regresyon modelinde yer alan her bir terimin etkinliklerinin test edilmesi için oluşturulan tablolardır. Model “ortogonal” ise parametrelerin hesaplanması ve değerlendirilmesi kolaydır. Bir Anova tablosu örneği Çizelge 2.3.'de verilmiştir (Çalban 2002).

Çizelge 2.3. Anova Tablosu

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	

Ortogonal polinomlar kullanılmasıyla model geliştirilmişse, $X^T X$ matrisi diagonal olur. $X^T X$ hesaplayabilmek için matris işlemlerine ihtiyaç duyulur.

Deneylerde 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 (Çalban 2002).

Her bir parametre için bir (b) değeri tanımlanır. (b) değeri kullanılarak gerekli matris hesaplaması yapılırsa (Çalban 2002);

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (21)$$

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

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

(b) denklemini (23) eşitliğindeki matrisler kullanılarak hesaplanır. Denklemdaki mevcut S değerleri için aşağıdaki eşitlikler kullanılır.

$$\begin{aligned} S_{ii} &= \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 \\ S_{ik} &= \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)(X_{kj} - \bar{X}_k) \\ S_{iy} &= \sum_{j=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_i)(y_i - \bar{y}) \end{aligned} \quad (23)$$

Saf hata: Denemeler yapılan herhangi bir hata deney sonuçlarının yanlış olmasına sebep olur. Bu nedenle, deneylerde hata oranını test etmek için saf hata teriminden faydalanılır. Saf hata değeri büyükse deneylerdeki hata oranı da yüksektir. Hata değerlerinin anormal olması değişkenlerin deney üzerindeki etkinliğini ortadan

kaldırabilir. Ayrıca, parametrelerin etkinliğinin azalması aynı zamanda daha yüksek hata riskleriyle çalışma gerektirir. Saf hataya ait kareler toplamını hesaplayabilmek için en küçük kareler metodu kullanılır (Çalban 2002).

$$SS_E = \sum \varepsilon^2 = y^T Y - b^T X^T y \quad (24)$$

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

$$y^T Y = \sum y^2 \quad (25)$$

(25) 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.

$$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF} \quad (26)$$

Uyum eksikliği (lack of fitting= $LOF_{eğim}$): Regresyon analizinde kullanılan $LOF_{eğim}$ terimi, elde edilen deney sonuçları üzerinde quadratik (ikinci mertebe) terimlerin etkin olup olmadığını gösterir. Terimlerin etkin olup olmadığına kara vermek için merkez noktalı deneyler yapılır. Bu deneyler m_0 defa tekrar edilir. Eğer bir grup deneyde $LOF_{eğim}$ değeri etkinse, deney üzerinde ikinci mertebe terimlerinin önemli olduğu, etkin değilse o zaman yalnızca birinci mertebe terimlerinin dikkate alınması gerektiği sonucu ortaya çıkar. $LOF_{eğim}$ etkinse, 2. mertebe model uygulanır (Çalban 2002).

$$LOF_{eğim} = \frac{m_0 m_1 (\bar{y}_1 - \bar{y}_0)^2}{m_0 + m_1} \quad (27)$$

m_0 , merkez noktalı deney sayısı

m_1 , Faktöriyel tasarımdaki deney sayısı

\bar{y}_o , merkezi noktadaki deneylerin ortalaması

\bar{y}_1 , Faktöriyel deneylerinin ortalaması.

Düzeltilmiş Kareler Toplamı: Bir grup deneyde elde edilen sonuçların karelerinin toplamıdır. Kareler toplamını hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılır (Çalban 2002).

$$b^T X^T y = \frac{\sum_{i=1}^m y_i^2}{m} - \sum_{i=1}^n b_i S_{iy} \quad (28)$$

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.

Regresyon Analizleri: Bağımlı ve bağımsız değişkenler kullanılarak oluşturulan matematiksel denkleme “Regrasyon modeli” denir.

Genel Regrasyon denklemi aşağıdaki gibidir.

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (29)$$

Denklemin birinci kısmı değişkenlerin model üzerindeki etkilerini göstermektedir. İkinci kısım ise, hata değerlerine ifade etmektedir.

2.7.4. Faktöriyel Deney Tasarımı

Bir deney serisinde veya bir proste istatistiki metotlar uygulanarak, Matematiksel model (iç etkileşimler ile birlikte) kurulmasında, en yaygın deney tasarımı “Faktöriyel (Ortogonal) Deney Tasarımları” sınıfına giren 2^n deney tasarım metodudur (Şayan 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, sonuç matrisi oluşturulur. Tasarım matrisinde yer alan (-1) değerleri alt, (+1) değerleri üst düzey denemeleri göstermektedir. Tasarımı yapılan deneylerin tümü deney sırasına göre değil rast gele seçilerek yapılmalıdır (Çalban 2002).

$$D = \begin{bmatrix} - & + & \dots & + \\ + & - & \dots & - \\ - & + & \dots & - \\ + & - & \dots & + \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 1 \\ A \\ B \\ C \\ AB \\ AC \\ ABC \end{bmatrix} \quad (30)$$

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

D matrisine 1 kolonu eklenerek tasarım matrisi elde edilir.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & + & - & + \\ 1 & + & - & - \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & - & - & - \\ 1 & - & + & + \\ 1 & + & + & - \\ 1 & - & - & + \end{bmatrix} \quad (31)$$

Her bir satırı oluşturan değerlerin birbiri ile çarpımının toplamı daima sıfır olduğu için bu tasarım matrisi ortogondur.

2.7.5. 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, (b₀) ve her bir parametreye karşılık gelen (b₁, b₂,....., b_n) değerleri ayrı ayrı hesap edilerek Matematiksel modeller ortaya çıkarılabilir. Bu modeller üzerine bilgisayar programları yapılabildiği gibi, deneylerle ilgili gelecekte yapılacak araştırmalar için de kolaylıklar geliştirilmiştir (Çalban 2002).

$$S_{ij} = \sum_{j=1}^m (X_{ij})^2 = \sum_{j=1}^m (\pm 1)^2 = m = 2^n \quad (32)$$

$b = (X^T X)^{-1} X^T y$ denklemindeki matris işlemleri yapılarak oluşturulan çarpım matrisleri aşağıda verilmiştir.

$$X^T X = \begin{bmatrix} m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m \\ \dots & & & \\ \dots & & & \end{bmatrix} \quad (X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/m \\ \dots & & & \\ \dots & & & \end{bmatrix} \quad (33)$$

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

(b₀) değeri sonuç vektörünü oluşturan deneylerde elde edilen sonuçlar toplamının, deney sayısına bölünmesiyle elde edilir. (b₁, b₂,....., b_n) değerleri ise, her bir parametrenin deney üzerindeki etkisinin dikkate alınmasıyla hesap edilebilir (Çalban 2002).

$$b_o = \sum_{j=1}^m \frac{y_j}{m} \quad b_i = \frac{S_{iy}}{m} \quad (34)$$

$$S_{iy} = \sum_{j=1}^m \pm (y_i - \bar{y}) = \sum_{j=1}^m \pm y_j - \sum_{j=1}^m \pm \bar{y} = \sum_{j=1}^m \pm y_j \quad (35)$$

Faktöriyel deney tasarımında 2^n değerinin $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ 'lük fraksiyonları alınarak, Fraksiyonel Faktöriyel deney tasarımı yapılmaktadır.

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 (Çalban 2002).

2.7.6. İkinci Mertebe Terimleri İçin Deney Tasarımı

Ek deneyler için yapılacak hesaplamalar ve tasarım matrisinin oluşturulması: Araştırmacı ek deney tasarımı yapmadan önce α (yıldız noktası) değerleri tayin etmelidir. Bu değer uygun seçilerek tasarım ortogonal yapılabilir (Çalban 2002).

$$\alpha = \left(\frac{QF}{4}\right)^{1/4} \quad (36)$$

$$Q = [N^{1/2} - F^{1/2}]^2 \quad (37)$$

n, değişken sayısı

F, birinci mertebe faktöriyel deney sayısı

m_o , merkez noktalı deney sayısı

N, toplam deney sayısı.

$$N = F + 2n + m_0 \quad (38)$$

Ek deneyler için tasarım matrisi aşağıda verilmiştir.

$$D = \begin{bmatrix} -\alpha & 0 & 0 & 0 & \dots\dots \\ +\alpha & 0 & 0 & 0 & \dots\dots \\ 0 & -\alpha & 0 & 0 & \dots\dots \\ 0 & +\alpha & 0 & 0 & \dots\dots \\ 0 & 0 & -\alpha & 0 & \dots\dots \\ 0 & 0 & +\alpha & 0 & \dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots \end{bmatrix} \quad (39)$$

2.7.7. Anova Tablosunun Oluşturulması

Faktöriyel deney tasarımı kullanılan kimya endüstrisinde, deneyler için belli bir tasarım yapılır. 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 terimleri etkiliyse o zaman. Oluşturulacak tablolarla çeşitli kararlar alınabilir. Ayrıca, deney üzerinde belli hata oranları da test edilebilir. Faktöriyel deney tasarımında yukarıda anlatılanların tamamının kontrol edilebildiği ve üzerinde çeşitli kararların verilebileceği tablolar olan Anova tabloları genel olarak Çizelge 2.6'daki gibi oluşturulur (Çalban 2002).

Çizelge 2.6. Faktöriyel Deney Tasarım Metoduna Uygun Anova Tablosu

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

Tablo 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) $LOF_{eğim}$ değeri etkin ise quadratik (2. derece) terimler dikkate alınmalıdır.

5) Model uyumsuzluğu etkin değilse 1. mertebe model uygulanır. Aksine, etkin olduğu takdirde iç etkileşimler ve quadratik terimlerin yer aldığı ikinci mertebe bir modelin geliştirilmesi gereklidir.

6) Daha fazla parametrenin etkin olması isteniyorsa, güven aralığı 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 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.

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 eksenini 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.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

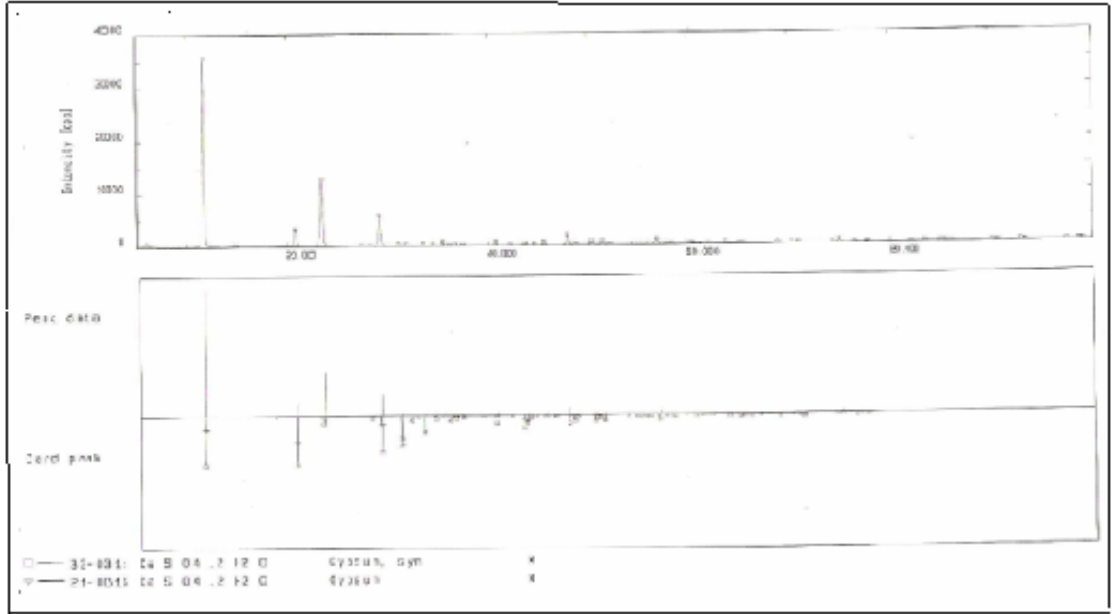
Çalışmada, Mersin Soda A.Ş.'den temin edilen distile soda sıvı atığı kullanılmıştır. Sıvı atığın bileşimi fabrika verilerine göre aşağıdaki Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Distile Soda Sıvı Atığının Bileşimi

Bileşen	Bileşim (g/L)
CaCl ₂	110
NaCl	55
CaCO ₃	12
Ca(OH) ₂	5
CaSO ₄	3
Mg(OH) ₂	1
Si, Fe, Al	1

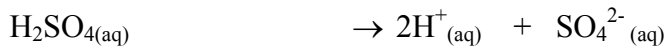
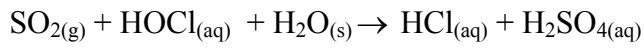
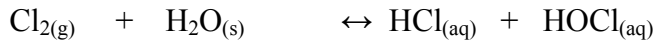
3.1.1. Deneylerin Yapılışı

Mersin Soda A.Ş.'den temin edilen soda sıvı atığı belli miktarlarda alınarak 3 boyunlu 250 mL hacimli cam reaktöre konuldu. Reaksiyon esnasında meydana gelebilecek buharlaşma kayıplarını önlemek için reaktöre geri soğutucu bağlandı. Karıştırma işlemi sıvı içerisinde karıştırma yapabilen manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirildi. Reaktör içerisindeki atık çözelti, oda sıcaklığına geldikten sonra karıştırma işlemi başlatıldı. SO₂ ve Cl₂ gazları rotametre vasıtasıyla beslendi ve reaktöre girmeden önce bir karıştırma odasında karıştırıldı. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra, reaktör muhtevası süzgeç kağıdı vasıtasıyla süzüldü. Elde edilen çökelek etüvde kurutuldu ve tartıldı. Çökeleğin kimliğini tespit edebilmek için X-Ray analizleri yapıldı. X-ray analiz sonucu Şekil 3.1.'de verilmiştir.

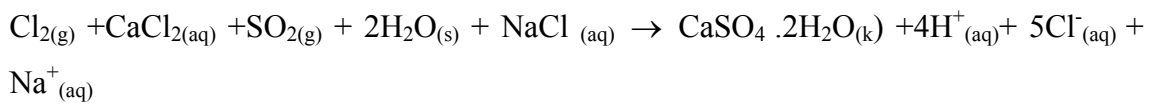


Şekil 3.1. Çöktürülen jipsin X-Ray Analiz Sonucu

Soda sıvı atığından kalsiyumun çöktürülmesinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Net reaksiyon aşağıdaki gibidir.



3.1.2. Çözeltide Kalsiyum Tayini

100 ml de maksimum 50 mg kalsiyum ihtiva eden çözeltiye pH değeri 12 oluncaya kadar %10'luk sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilir. Bunu müteakiben Müreksid indikatörü çözeltisi katılır ve 0,1 molar EDTA çözeltisi ile çözeltinin rengi portakal renginden menekşe rengine dönünceye kadar titre edilir. Kalsiyum hidroksit ayrılmasını önlemek için titrasyon mümkün olduğu kadar çabuk olmalıdır. Bir ml 0,1 molar EDTA çözeltisi 4,008 mg kalsiyuma denk gelmektedir (Gülensoy 1974).

Çözeltideki kalsiyum ve sodyum analizleri alev fotometresinde yapılmıştır. Na analizlerinde soda sıvı atığındaki Na miktarı ile reaksiyon sonrasında elde edilen çözeltideki Na miktarı eşit çıkmıştır. Çözeltideki Na iyonları reaksiyona girmemiş çözeltide kalmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Çöktürme Deneyleri

4.1.1. Birinci Mertebe Model Tasarımı (Birinci Seri Deneyler)

Optimizasyon için, 2ⁿ faktöriyel deney tasarım metodu kullanılarak, çöktürme işleminde jipsin çöktürülmesine etki edeceği düşünülen ve ön denemeler sonucu çıkarılan dört parametre belirlenmiştir. Standart sapmanın belirlenmesi için denemelerde kullanılan parametreler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çöktürme Reaksiyonların Ait Değişkenler ve Değerleri

PARAMETRELER	ALT SEVİYE	ÜST SEVİYE	ORTA SEVİYE
X ₁ (Cl ₂ gazı besleme debisi), (L/dk)	0,71	1,55	1,13
X ₂ (SO ₂ gazı besleme debisi), (L/dk)	0,71	1,55	1,13
X ₃ (Reaksiyon süresi), (dk)	5	10	7,5
X ₄ (Karıştırma hızı), (devir/dk)	400	600	500

Standart sapmayı tespit etmek için parametrelerin orta değerleri kullanılarak üç merkez noktalı tekrarlı deney yapılmış ve parametrelerin alt ve üst sınırları belirlenirken literatür ve ön denemelerden faydalanılmıştır.

Dört parametrenin kullanıldığı denemelerde 2⁴ faktöriyel tasarım matrisi aşağıdaki Çizelge 4.2.’de gösterilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak çöktürülmüş jips yüzdesi esas alınmıştır.

$$\text{Çöktürme (\%)} si = \frac{\text{Çöktürülen jips miktarı (g)}}{\text{stokiyometrik jips miktarı (g)}} * 100 \quad (40)$$

$$e_i = (Y_i - \hat{Y}_i) / \text{standart sapma} \quad (41)$$

e_i , kalıntı değeri

Y_i , çöktürme yüzdesi

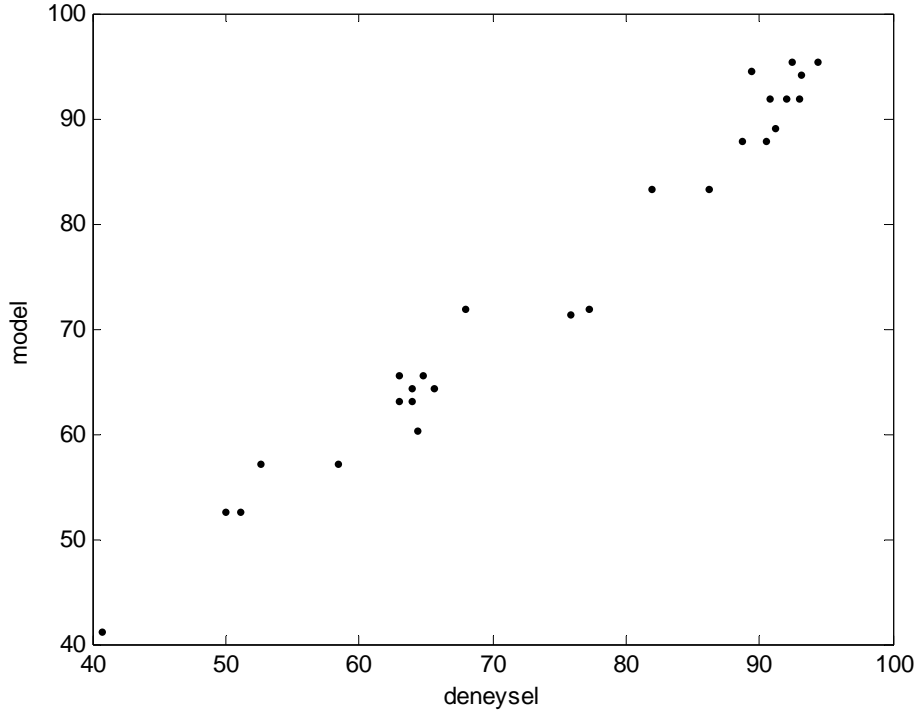
\hat{Y}_i , modelden bulunan çöktürme yüzdesi.

Çizelge 4.2. 2^4 Deney Tasarımı

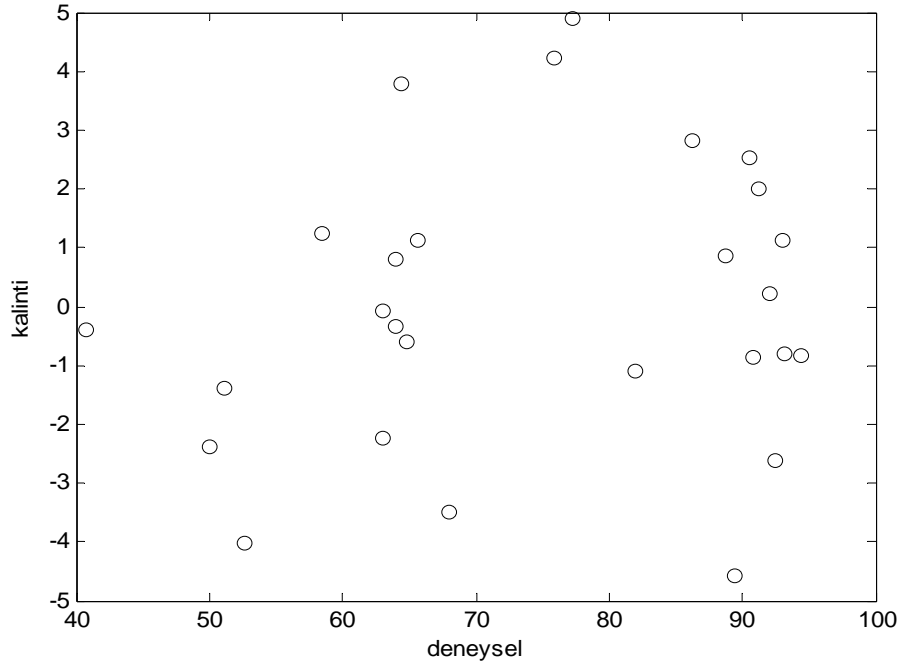
Deney No.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _i	\hat{Y}_i	$e_i = (Y_i - \hat{Y}_i) /$ S.Sapma
1	+	+	+	+	92,50	95,35	-2,60
2	-	+	+	+	65,60	64,35	1,13
3	+	-	+	+	52,70	57,00	-4,01
4	-	-	-	+	68,00	71,83	-3,49
5	+	+	-	-	86,30	83,21	2,82
6	-	+	-	-	63,00	63,08	-,007
7	+	-	+	-	58,46	57,09	1,24
8	-	-	+	-	50,00	52,60	2,37
9	+	+	-	+	82,00	83,20	-1,10
10	-	+	-	+	63,95	63,08	0,79
11	+	-	-	+	63,00	65,44	-2,23
12	-	-	+	+	51,09	52,60	-1,38
13	+	+	+	-	94,44	95,35	-0,83
14	-	+	+	-	63,98	64,35	-0,34
15	+	-	-	-	64,79	65,44	-0,60
16	-	-	-	-	77,20	71,83	4,89
1 ⁰	0	0	0	0	90,81		
2 ⁰	0	0	0	0	92,00		
3 ⁰	0	0	0	0	93,00		

Birinci seri denemelerde; karıştırma hızının alt seviyesinde, reaksiyon süresi ve Cl₂ - SO₂ gazı debilerinin üst seviyelerinde en yüksek verim elde edilmiştir (13. deney= %94,44). En düşük çöktürme verimi ise, 8. deneyde %50,00 olarak bulunmuştur.

Deney sonuçlarının, hesaplanan regresyon modeli ile kalıntı deneyleri arasındaki uyum grafikleri Şekil 4.1. ve 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Deney Sonuçları İle teorik Verimin Karşılaştırılması



Şekil 4.2. Kalıntı Değerleri İle Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması

Deneysel Hata Varyansı:

$$S^2 = 2,40$$

Standart Sapma:

$$SS = 1.20$$

Yapılan deneylerde parametrelerin etkinliklerine karar verebilmek için, varyans analiz tablosu olan “Anova Tablosu” hazırlanmıştır. Anova Tablosu Çizelge 4.3.’de verilmiştir. Parametrelerin etkinlik değerlerine karar verebilmek için %95’lik güven düzeyi dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.3. Anova Tablosu

Değişkenler	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F₀ Cebirsel Hesaplamaları	Karar (α=0,05)
X₁ Cl₂ gazı Debisi	521,78	1	521,78	434,08	Etkili
X₂ SO₂ gazı Debisi	1000,61	1	1000,61	832,43	Etkili
X₃ Reaksiyon süresi	97,36	1	97,36	81,00	Etkili
X₄ Karıştırma hızı	23,35	1	23,35	19,42	Etkili
LOF eğim	1380,18	1	1380,18	1148,20	Etkili
Saf Hata	2,40	2	1,20		
Model Uyuşmazlığı	1300,34	11	118,21	98,34	Etkili
Toplam	4326,02	18			

$$F_{0,95; 1; 2} = 18,531 \quad F_{0,95; 11; 2} = 19,401$$

Çizelge 4.5. İç Etkileşimli Model İçin Varyans Analizi

Değişkenler	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F ₀ Cebirsel Hesaplamaları	Karar (α=0,05)
X ₁	521,78	1	521,78	434,08	Etkili
X ₂	1000,61	1	1000,61	832,43	Etkili
X ₃	97,36	1	97,36	81,00	Etkili
X ₄	23,35	1	23,35	19,42	Etkili
X ₁ X ₂	702,91	1	702,91	584,76	Etkili
X ₁ X ₃	118,21	1	118,21	98,34	Etkili
X ₁ X ₄	4,2539	1	4,2539	3,53	Etkisiz
X ₂ X ₃	420,35	1	420,35	349,70	Etkili
X ₂ X ₄	8,9850	1	8,9850	7,47	Etkisiz
X ₃ X ₄	5,46	1	5,46	4,54	Etkisiz
LOf eğim	1380,18	1	1380,18	1148,20	Etkili
Model Uyumazlığı	40,16	5	8,03	6,68	Etkisiz
Saf Hata	2,40	2	1,20		
Toplam	4326,02	18			

$$F_{0,95; 1; 2} = 18,531 \quad F_{0,95; 5; 2} = 19,30$$

Yukarıdaki Çizelgelerden faydalanılarak (b) değerleri, $b=(X^T X)^{-1} X^T y$ formülü kullanılarak, matrisler yardımıyla hesap edilmiştir. Hesaplanan (b) değerleri aşağıdaki Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. İç Etkileşimli Model Parametre Değerleri

Parametre	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₁₂
P.değerleri	72,25	5,71	7,9	-2,47	-1,20	6,67
Parametre	b ₁₃	b ₁₄	b ₂₃	b ₂₄	b ₃₄	
P.değerleri	2,72	-0,51	5,12	0,75	0,58	

1. mertebe model denemelerine ait değişkenlerin tamamı ve iç etkileşimler kullanılarak bütün parametreleri içine alan, komple model ve yalnızca etkin parametreleri içine alan, etkin model elde edilmiştir.

Regresyon Modeli:

$$\hat{Y}_i = 72,25 + 5,71X_1 + 7,9X_2 - 2,47X_3 - 1,20X_4 + 6,67 X_1X_2 + 2,72X_1X_3 - 0,51X_1X_4 + 5,12 X_2X_3 + 0,75X_2X_4 + 0,58X_3X_4 \text{ (Komple model)}$$

$$\hat{Y}_i = 72,25 + 5,71X_1 + 7,9X_2 - 2,47X_3 - 1,20X_4 + 6,67 X_1X_2 + 2,72X_1X_3 + 5,12 X_2X_3 \text{ (Etkin model)}$$

Yukarıda elde edilen 1. mertebe lineer modellerden görüleceği gibi, seçilen aralıklarda dört parametre de (X_1, X_2, X_3, X_4) etkindir. Ayrıca, denemelerde 1. mertebe modelde etkin olan Cl_2 gazı debisinin, SO_2 gazı debisi ve reaksiyon süresi ile iç etkileşiminin etkin olduğu, SO_2 gazı debisinin reaksiyon süresi ile iç etkileşiminin etkin olduğu gözlenmiştir. Komple modelde, X_1 (Cl_2 gazı debisi) ve X_2 (SO_2 gazı debisi) çöktürme reaksiyonuna pozitif yönde, X_3 (reaksiyon süresi) ile X_4 (karıştırma hızı)'ün çöktürme reaksiyonuna negatif yönde etki etmiştir. Yani, optimizasyon sınırları içerisinde X_1, X_2 'nin artırılması çökelme verimini artırırken, X_3 ve X_4 'in artırılması verimin düşmesine sebep olmaktadır.

Varyans analizi sonuçlarına göre kuadratik terimlerin etkin olması, bu terimlerin hesaplanması için bazı ek denemeler yapılmasını gerektirir. Bu nedenle, 2. mertebe deney tasarımı için ek deneyler yapılmıştır. Bu deneylere ait tasarım matrisi ve deney sonuçları aşağıda 2. mertebe model kısmında verilmiştir.

4.1.2. İkinci Mertebe Model İçin Faktöriyel Deney Tasarımı

Daha önce yapılan varyans analizinde kuadratik (ikinci derece) terimlerin etkinliğini ifade eden $LOF_{eğim}$ teriminin etkin olduğu görülmüştür. Bu nedenle oluşturulacak modelin ikinci derece terimleri de ihtiva etmesi gerekmektedir. Bunun için tasarlanan matriste merkezsiz bileşkeli tasarım matrisi tasarlanmış ve tasarımının ortogonal olması içinde α (yıldız noktalı deneyler) değerleri belirlenmiştir. Deney sayısı 16 olan dört parametrelili tasarımda yapılacak ek deney sayısı 8'dir. Bu deney grubunda, yıldız

noktaları kullanılarak tespit edilen faktör düzeyleri aşağıda verilmiştir. Bazı değişken düzeyleri, cihazların hassas ölçme durumları dikkate alınarak yuvarlatılmıştır.

$$\alpha = \left(\frac{QF}{4} \right)^{1/4} \quad (42)$$

$$N = F + 2n + m_0 \quad (43)$$

F, Birinci mertebeli faktöriyel deney sayısı;

n, değişken sayısı;

m₀, merkez noktalı deney sayısı

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

Çizelge 4.7. Çöktürme İşleminde 2. Mertebe Model İçin Ek Deneme Seviyeleri

DEĞİŞKENLER	ALT SINIR (-)	ÜST SINIR (+)	MERKEZ NOKTASI (0)
X ₁ : Cl ₂ gazı debisi, (L/dk)	0,48	1,78	1,13
X ₂ : SO ₂ gazı debisi (L/dk)	0,48	1,78	1,13
X ₃ : Reaksiyon süresi (dk)	3,63~4	11,37~11	7,5
X ₄ : Karıştırma hızı (dev./dk.)	422,65~423	577,35~577	500

Çizelge 4.8. 2. Mertebe Deney Tasarımı ve Sonuçları

Deney no.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Çöktürme verimi(%)
17	-1,546	0	0	0	40,79
18	+1,546	0	0	0	64,40
19	0	-1,546	0	0	75,87
20	0	+1, 546	0	0	93,20
21	0	0	-1, 546	0	89,48
22	0	0	+1, 546	0	91,21
23	0	0	0	-1,546	88,69
24	0	0	0	+1, 546	90,52

İkinci mertebe terimlerinin değerlendirilmesi için, ek deneyleri de içine alan genişletilmiş deney matrisi, Çizelge 4.9'da 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 faydalanılmıştır.

$$c = \frac{F + 2\alpha^2}{N} \quad (44)$$

(3), (4) ve (5) denklemlerinden faydalanılarak (c) değeri 0,7696 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9. 2. Mertebe Model İçin Genişletilmiş Deney Matrisi

	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁₁	X ₂₂	X ₃₃	X ₄₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	Çöktürme Verimi%
1	+	+	+	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	+	+	+	+	+	92,5
1	-	+	+	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	-	-	+	+	+	65,6
1	+	-	+	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	+	+	-	-	+	52,7
1	-	-	-	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	+	-	+	-	-	68
1	+	+	-	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	-	-	-	-	+	86,3
1	-	+	-	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	+	+	-	-	+	63
1	+	-	+	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	+	-	-	+	-	58,46
1	-	-	+	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	-	+	-	+	-	50
1	+	+	-	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	-	+	-	+	-	82
1	-	+	-	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	+	-	-	+	-	63,95
1	+	-	-	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	-	+	+	-	-	63
1	-	-	+	+	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	-	-	-	-	+	51,09
1	+	+	+	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	+	-	+	-	-	94,44
1	-	+	+	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	-	+	+	-	-	63,98

Çizelge 4.10. (devam)

1	+	-	-	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	-	-	-	+	+	+	64,79
1	-	-	-	-	0,2304	0,2304	0,2304	0,2304	+	+	+	+	+	+	77,2
1	-1,546	0	0	0	1,620	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	40,79
1	+1,546	0	0	0	1,620	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	64,40
1	0	-1,546	0	0	-0,7696	1,620	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	75,87
1	0	+1,546	0	0	-0,7696	1,620	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	93,20
1	0	0	-1,546	0	-0,7696	-0,7696	1,620	-0,7696	0	0	0	0	0	0	89,48
1	0	0	+1,546	0	-0,7696	-0,7696	1,620	-0,7696	0	0	0	0	0	0	91,21
1	0	0	0	-1,546	-0,7696	-0,7696	-0,7696	1,620	0	0	0	0	0	0	88,69
1	0	0	0	+1,546	-0,7696	-0,7696	-0,7696	1,620	0	0	0	0	0	0	90,52
1	0	0	0	0	-0,7696	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	90,81
1	0	0	0	0	-0,7696	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	92
1	0	0	0	0	-0,7696	-0,7696	-0,7696	-0,7696	0	0	0	0	0	0	93

%95 güven düzeyinde çalışıldığı zaman, komple modele yakın değerler elde edildiğinden deneylerde %95 güven düzeyi tercih edilmiştir.

Kalsiyum klorür içeren atıklardan kalsiyumun giderilmesi sisteminde %95 güven düzeyinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. 2. Mertebe Model İçin Varyans Analiz Tablosu

Parametre	Kareler Toplamı	Serbestlik. Derecesi	Kareler Ortalaması	F Cebirsel Hesaplamaları.	Karar $F_{0,1}$
X₁	785,52	1	785,52	654,60	Etkili
X₂	1129,32	1	1129,32	941,10	Etkili
X₃	65,04	1	65,04	54,20	Etkili
X₄	13,08	1	13,08	10,90	Etkisiz
X₁²	3361,44	1	3361,44	28,01	Etkili
X₂²	165,00	1	165,00	137,50	Etkili
X₃²	21,48	1	21,48	17,90	Etkisiz
X₄²	32,28	1	32,28	26,90	Etkili
X₁ X₂	701,76	1	701,76	584,80	Etkili
X₁ X₃	1179,96	1	1179,96	98,30	Etkili
X₁ X₄	4,20	1	4,20	3,50	Etkisiz
X₂ X₃	419,64	1	419,64	349,70	Etkili
X₂ X₄	9,00	1	9,00	7,50	Etkisiz
X₃ X₄	5,40	1	5,40	4,50	Etkisiz
M. Uyuş.	139,18	10	13,92	16,70	Etkisiz
Saf Hata	2,40	2	1,20		
Toplam	6972,7	26			

$$F_{1; 2; 0,95} = 18,51 \quad F_{10; 2; 0,95} = 19,40$$

%95 güven düzeyinde elde edilen (b) değerleri Çizelge 4.12.’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. 2. Mertebe Model Parametre Değerleri

Parametreler	b₀	b₁	b₂	b₃	b₄	b₁₁	b₂₂	b₃₃
Değerleri	+74,33	+6,15	+7,37	-1,77	-0,79	-17,15	-3,80	-1,37
Parametreler	b₄₄	b₁₂	b₁₃	b₁₄	b₂₃	b₂₄	B₃₄	
Değerleri	-1,68	+6,62	+2,71	-0,51	+5,12	+0,75	+0,58	

Çizelge 4.12.'de verilen (b) değerlerini kullanarak 2. mertebe model için elde edilen komple model aşağıda verilmiştir.

$$Y_{k.model} = 86,31 + 6,15X_1 + 7,37X_2 - 1,77X_3 - 0,79X_4 - 17,15X_1^2 - 3,80X_2^2 - 1,37X_3^2 - 1,68X_4^2 + 6,62X_1X_2 + 2,71X_1X_3 - 0,51X_1X_4 + 5,12X_2X_3 + 0,75X_2X_4 + 0,58X_3X_4$$

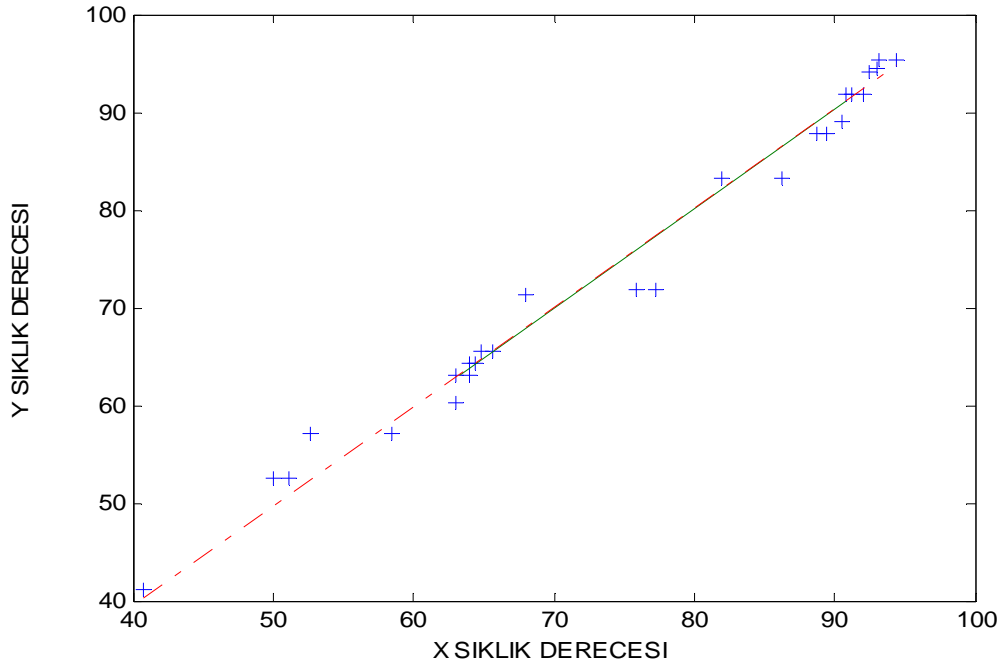
%95 güven düzeyinde etkili parametreler kullanılarak oluşturulan etkin model aşağıda verilmiştir.

$$Y_{e.model} = 86,31 + 6,15X_1 + 7,37X_2 - 1,77X_3 - 17,15X_1^2 - 3,80X_2^2 - 1,68X_4^2 + 6,62X_1X_2 + 2,71X_1X_3 + 5,12X_2X_3$$

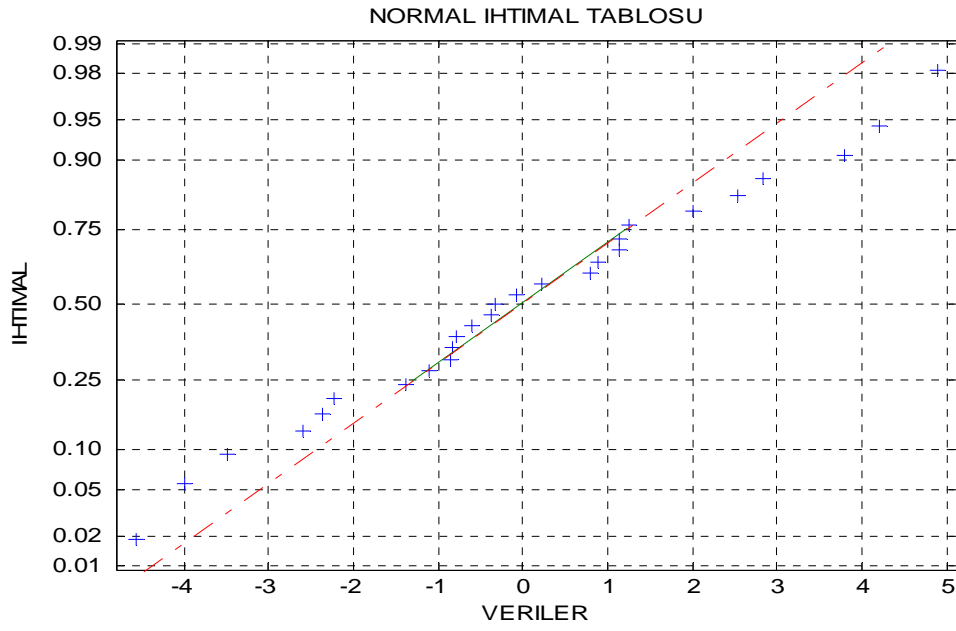
Deney sonucunda bulunan değerler, komple model ile etkin modelden hesaplanan değerler ile karşılaştırılmış, aradaki fark normalize kalıntı değerleri şeklinde Çizelge 4.13.'de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak, deney sonuçları ile model arasındaki farkları değerlendirmek için grafikler oluşturulmuştur. Bu grafikler Şekil 4.3. Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Deney ve Modelden Elde Edilen Sonuçlar ve Kalıntı Değerleri

Deney Sonuçları	Komple Model	Normalize Kalıntı
92,50	95,35	-2,60
65,60	64,35	1,13
52,70	57,00	-4,01
68,00	71,83	-3,49
86,30	83,21	2,82
63,00	63,08	-,007
58,46	57,09	1,24
50,00	52,60	2,37
82,00	83,20	-1,10
63,95	63,08	0,79
63,00	65,44	-2,23
51,09	52,60	-1,38
94,44	95,35	-0,83
63,98	64,35	-0,34
64,79	65,44	-0,60
77,20	71,83	4,89
40,79	41,20	-0,38
64,40	60,24	3,79
75,87	71,25	4,21
93,20	94,07	-0,79
89,48	94,49	-4,57
91,21	89,01	2,00
88,69	87,73	0,87
90,52	87,73	2,54
90,81	91,75	-0,86
92,00	91,75	0,22
93,00	91,75	1,13



Şekil 4.3. Deney Sonuçları İle Komple Modelin Karşılaştırılması



Şekil 4.4. Deney Sonuçları İle Normalize Kalıntı Değerlerinin Uygunluk Eğrisi

Şekil 4.3. ve Şekil 4.1.'de deneyden elde edilen sonuçların, regresyon modeli ile uyum içinde olup olmadığı araştırılır. Sonuçlar diyagonal üzerinde toplanmışsa, deneysel verilerin model ile uyuştuğunu gösterir. Şayet diyagon üzerinde sapmalar varsa, bu deneylerin tekrar edilmesi gerekir.

Deneyler esnasında yapılabilecek bir takım hatalar, sistemden kaynaklanan sistematik hatalar veya rastlantı sonucu ortaya çıkan hataların olup olmadığını test etmek amacıyla uyum grafikleri çizilir. Şekil 4.4.'de böyle bir grafik verilmiştir. Şayet bu grafik üzerinde sapma yoksa deneylerde yapılan hata oranı çok azdır denilebilir. Diyagon üzerinde sapma miktarı fazla ise ortamda mevcut olabilecek hataların araştırılıp düzeltilmesi gereklidir.

Şekil 4.2.'de verilen grafik vasıtasıyla, sistemde meydana gelebilecek herhangi bir değişimin veya sistem hatasının ve model uyumsuzluğunun olup olmadığına karar verebiliriz. Sistem verimli çalışıyorsa, hata oranı az ise, grafik üzerindeki sınırlar da o derece dar olacaktır. Kalıntı aralığının büyük olması, sistemin veya uygulanan modelin değiştirilmesini gerektirir.

Soda sıvı atığının içindeki kalsiyumun giderilmesi üzerine tasarlanan faktöriyel deney tasarım sonuçlarını gösteren grafikler ile % 95 güven düzeyinde hazırlanan Anova tablosundan modelin uygun olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR

Çalışmada, distile soda sıvı atığı içerisindeki kalsiyum klorür, Cl_2 ve SO_2 gaz reaktifleri kullanılarak jips halinde çöktürülmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple seçilen dört parametrenin (Cl_2 gazı debisi, SO_2 gazı debisi, reaksiyon süresi, karıştırma hızı) çöktürme verimini artıracığı en iyi şartlar olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu tip endüstriyel atık baca gazlarının kullanılması, prosesi son derece verimli ve maliyeti düşük hale getirmektedir.

Yapılan ön denemelerde sıcaklık, Cl_2 ve SO_2 debileri, reaksiyon süresi, karıştırma hızı gibi parametreler kullanılmış ve sıcaklık bu denemeler sonucu elenmiştir. Bunun sebebi; reaksiyon oldukça ekzotermik olduğu için sistemin sıcaklığı deneyler esnasında artmış, sisteme ısı verilmesine gerek duyulmamış aksine, sistem laboratuvar şartlarında tutulmaya çalışılmıştır

Araştırmalar neticesinde jipsin çökmesi üzerine etki eden parametrelerin seçilen aralıklarda Cl_2 ve SO_2 debileri ve reaksiyon süresinin etkili olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneylerde, ekzotermik bir reaksiyonda gazların çözünürlüğü azaldığı için gaz debilerinin stokiyometrik miktardan büyük olması gerektiği görülmüştür. Sisteme gelen gazların sistemi terk etmeden sıvı ile temas edebilmeleri için stokiyometrik miktardan fazla olması önemlidir.

Anova tablosundan görüleceği gibi seçilen aralıklarda karıştırma hızı etkisizdir. Reaktiflerin gaz olması, reaksiyonun kısa sürede gerçekleşmesi ve ayrıca reaksiyonun fazla miktarda ekzotermik olması gazların çözünürlüğünü azalttığı için reaktiflerin çözültideki iyonlarla karşılaşma ihtimalini azaltmaktadır. Reaksiyon esnasında oluşan asit, çöktürülmüş jipsi çözdüğü için karıştırma hızı neticesinde asitle jipsin etkileşimi daha da kolaylaşmıştır. Bu yüzden çözünme artmıştır. Buna paralel olarak, çöktürme verimi de azalmıştır. Çöktürme verimine bağlı olarak reaksiyonun bu negatif etkisi karıştırma hızının etkisini azalmıştır.

Deneylerde seçilen aralıkta reaksiyon süresi etkilidir. 1.ve 2. merteye deneylerde zamanın etkisi görülmektedir. Reaksiyonda asit karakterli ve oldukça oksidatif olan gaz karışımı kullanıldığı ve reaksiyon esnasında asit oluştuğu için çözünürlüğü artmıştır. Bu nedenle, reaksiyon süresi fazla olduğu zaman çözeltinin asiditesi artmakta ve çöktürme verimi azalmaktadır.

Deney sonuçlarından elde edilen en yüksek çöktürme veriminin (%94,44) gerçekleştirildiği parametre seviyeleri aşağıdaki gibidir;

Cl₂ Gazı Besleme Debisi: 1.55 L/dk

SO₂ Gazı Besleme Debisi: 1.55 L/dk

Reaksiyon Süresi: 10 dk

Karıştırma hızı: 400 devir/dk

KAYNAKLAR

- Anonim, 2001. Devlet Planlama Teşkilatı. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Anonim, 2006. Devlet Planlama Teşkilatı. Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Arıcı, H., 1998. İstatistik Yöntemler ve Uygulamalar. Meteaksan A.Ş. Yayınevi, 281, Ankara.
- Canterford, J. H., 2002. Winning Metals With Water. Chem. Eng. Journal. Hydrometallurgy, 92 (22), 41-51.
- Curi, K., Kocasoy, G., Sebüktekin, U., Tekeli, S.; 1982. Environmental Technology for Developing Countries. Preprints, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Çalban, T.; 2002. Oksitli Bakır Cevherleri Kullanılarak Elde Edilen Liç Çözeltilerinden Bakır Tozu Üretimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Devlet Planlama Teşkilatı, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Devlet Planlama Teşkilatı, 2006. Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Dutrizac, J.E and Kuiper A.; 2006. The Solubility of Calcium Sulphate In Simulate Nickel Sulphate-Chloride Processing Solutions. Hydrometallurgy, 82, 13-31.
- El-Hussaini, O.M., İbrahim. T.M.M.; 2007. Production of Anhydrite-Gypsum and Recovery of Rare Earths As A By-Product. Hydrometallurgy, 87, 11-17.
- Gao, C., Dong, Y., Zhang, H., Zhang, J.; 2006. Utilization of Distiller Waste and Residual Mother Liquor to Prepare Precipitated Calcium Carbonate. Journal of Cleaner Production. xx, 1-7 (Baskıda).
- Gülensoy, H., 1984. Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar. Fatih Yayınevi, 103, İstanbul.
- Habashi F.; 2005. A Short of Hydrometallurgy. Hydrometallurgy, 79, 15-22.
- Habashi F.; 1995. Hidrometalurjide Çöktürme. Maden Mühendisleri Odası, 34,(3)
- Hamdona, S.K. and Al Hadad, U.A.; 2007. Crystallization Of Calcium Sulfate Dehydrate In The Presence Of Some Metal Ions. Journal of Crystal Growth, 299, 146-151.
- Kasikowski, T., Buczkowski, R., Lemanowska, E.; 2004a. Cleaner Production İn The Ammonia–Soda İndustry: An Ecological and Economic Study, Journal of Environmental Management. 73, 339-356.
- Kasikowski, T., Buczkowski, R., Dejewski, B., Peszyn'ska-Białczyk, K., Lemanowska, E. Iglin'ski, B.; 2004b. Utilization of Distiller Waste From Ammonia-Soda Processing. Journal of Cleaner Production. 12, 759-769.
- Kasikowski, T., Buczkowski, R., Cichosz, M., Lemanowska, E.; 2006. Combined Distiller Waste Utilisation and Combustion Gases Desulphurisation Method The Case Study of Soda-Ash İndustry, Resources Conservation and Recycling. (Baskıda).

- Linnikov, D.O.; 2000. Investigation of The Initial Period of Sulphate Scale Formation Part 3. Variations of Calcium Sulphate Crystal Growth Rate at Its Crystallization on A Heat-Exchange Surface. Desalination, 128, 47-55.
- 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.
- Montgomery, D. C., 1976. Design and Analysis of Experiments. John Wiley and Sons, 538, USA.
- Özgör, F. N., 1985. İstatistiksel (Faktöriyel) Deney Tasarımı Metodlarının, Kimyasal Araştırmalarda Kullanılması ve Uygulanması Üzerine Çalışmalar (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, 106, İstanbul.
- Raditladi, Z.S., Ngila, J.C, Kgarebe, B.V.; 2003. Effect of Habit Modifiers on The Morphology and Purity of Soda Ash. Journal of Crystal Growth, 257, 344-349.
- Sanıgök, Ü.; 1983. Anorganik Endüstriyel Kimya. İstanbul Üni. No. 3451, Müh. Fak. No. 71, 686, İstanbul.
- Şayan, E., 1998. Atık Kırmızı Çamurdan Sülfürik Asit Liçingi ile TiO_2 Geri Kazanılmasının İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemleriyle İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 99, Erzurum
- Trypuc M., Buczkowski R.; 1991. Crystallization of $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ from Distiller Waste In Ammonia-Soda Technology. Chemical Ind, 70(5):230-2,
- Wanless, E.J, Ferrah, E.H, Lawrance, G.A.; 2004. Gypsum, Anhydrite Transformation In Hot Acidic Manganese Sulphate Solution. A Comparative Kinetic Study Employing Several Analytical Methods. Hydrometallurgy, 75,91-98.
- Wanless, E.J, Ferrah, E.H, Lawrance, G.A.; 2007. Solubility Of Calcium Sulfate In Acidic Manganese Sulfate Solutions From 30 to 105 °C. Hydrometallurgy, 86,13-21.
- Werner, B.; 2003. New Developments In The Production Of Heavy Soda-Ash Via Compacting Method. Powder Technology, 130, 253-256.
- Witkamp, G.J and Koopman, C.; 2000. Extraction Of Lanthanides From The Phosphoric Acid Production Process To Gain Purified Gypsum And A Valuable Lanthanide By-Product. Hydrometallurgy, 58, 51-60.

EK-1. %95 Güven Düzeyinde Etkinlik Değer Tablosu ($\alpha = 0,05$) $F_{0,05}(\gamma_1, \gamma_2)$ $\gamma_1 =$ Payın serbestlik derecesi

$\gamma_2 \backslash \gamma_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30
1	1,614	1,495	1,375	1,274	1,202	1,140	1,089	1,048	1,017	9,96	9,78	9,61	9,45	9,30	9,16
2	1,811	1,692	1,572	1,471	1,399	1,337	1,286	1,245	1,214	1,183	1,165	1,148	1,132	1,116	1,100
3	1,913	1,794	1,674	1,573	1,501	1,439	1,388	1,347	1,316	1,285	1,267	1,250	1,234	1,218	1,202
4	2,015	1,896	1,776	1,675	1,603	1,541	1,490	1,449	1,418	1,387	1,369	1,352	1,336	1,320	1,304
5	2,117	2,000	1,880	1,779	1,707	1,645	1,594	1,553	1,522	1,491	1,473	1,456	1,440	1,424	1,408
6	2,219	2,102	1,982	1,881	1,809	1,747	1,696	1,655	1,624	1,593	1,575	1,558	1,542	1,526	1,510
7	2,321	2,204	2,084	1,983	1,911	1,849	1,798	1,757	1,726	1,695	1,677	1,660	1,644	1,628	1,612
8	2,423	2,306	2,186	2,085	1,993	1,931	1,880	1,839	1,808	1,777	1,759	1,742	1,726	1,710	1,694
9	2,525	2,408	2,288	2,187	2,115	2,053	2,002	1,961	1,930	1,900	1,882	1,865	1,849	1,833	1,817
10	2,627	2,510	2,390	2,289	2,217	2,155	2,104	2,063	2,032	2,002	1,984	1,967	1,951	1,935	1,919
12	2,729	2,612	2,492	2,391	2,319	2,257	2,206	2,165	2,134	2,104	2,086	2,069	2,053	2,037	2,021
15	2,831	2,714	2,594	2,493	2,421	2,359	2,308	2,267	2,236	2,206	2,188	2,171	2,155	2,139	2,123
20	2,933	2,816	2,696	2,595	2,523	2,461	2,410	2,369	2,338	2,308	2,290	2,273	2,257	2,241	2,225
24	3,035	2,918	2,798	2,697	2,625	2,563	2,512	2,471	2,440	2,410	2,392	2,375	2,359	2,343	2,327
30	3,137	3,020	2,900	2,799	2,727	2,665	2,614	2,573	2,542	2,512	2,494	2,477	2,461	2,445	2,429
40	3,239	3,122	3,002	2,901	2,829	2,767	2,716	2,675	2,644	2,614	2,596	2,579	2,563	2,547	2,531
50	3,341	3,224	3,104	3,003	2,931	2,869	2,818	2,777	2,746	2,716	2,698	2,681	2,665	2,649	2,633
60	3,443	3,326	3,206	3,105	3,033	2,971	2,920	2,879	2,848	2,818	2,800	2,783	2,767	2,751	2,735
80	3,545	3,428	3,308	3,207	3,135	3,073	3,022	2,981	2,950	2,920	2,902	2,885	2,869	2,853	2,837
100	3,647	3,530	3,410	3,309	3,237	3,175	3,124	3,083	3,052	3,022	3,004	2,987	2,971	2,955	2,939

ÖZGEÇMİŞ

Erbil KAVCI, 1980 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı.1999 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2003 yılında mezun oldu. Ekim 2003 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.