

ANOD ÇAMURUNDAKİ KURŞUNUN SODYUM KARBONATLI ORTAMDA
GİDERİLMESİ

Talip HAVUZ

Y. Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç. Dr. Bünyamin DÖNMEZ
2007
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

ANOD ÇAMURUNDAKİ KURŞUNUN SODYUM KARBONATLI
ORTAMDA GİDERİLMESİ

Talip HAVUZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2007

Her hakkı saklıdır

.....danışmanlığında,
tarafından hazırlanan bu çalışma/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
..... Anabilim Dalı'nda
tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

İmza :

Üye :

İmza :

Üye :

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

ANOD ÇAMURUNDAKİ KURŞUNUN SODYUM KARBONATLI ORTAMDA GİDERİLMESİ

Talip HAVUZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bünyamin DÖNMEZ

Mevcut çalışma esas itibariyle üç ana basamaktan meydana gelmektedir. Birinci aşamada, ham anod çamurundaki bakır, literatürde belirlenmiş olan optimum şartlara göre giderilmiştir. Bu aşamada, ilk önce anod çamuru 300°C sıcaklığında 2 saat süre ile kül fırınında kavrulmuş ve daha sonra Taguchi yöntemine göre bakırın hemen hepsinin giderildiği optimum şartlarda çözündürülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında, bakırı giderilmiş anod çamurunun, sodyum karbonat çözeltileri ile giderilmesinin muamelesi sonucunda içerisinde bulunan kurşun sülfat, kurşun karbonata dönüştürülmüştür. Üçüncü aşamada, anod çamuru içerisinde kurşun karbonat haline dönüşen kurşun, seyreltik asitle çözündürülerek giderilmiştir.

Çalışmanın ana basamağı olan katı içerisindeki kurşun sülfatın, kurşun karbonata dönüştürülmesi prosesinde optimum şartlar Taguchi yöntemiyle belirlenmiş olup aşağıda verilmiştir:

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	: 50
Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonu (M)	: 2
Katı-Sıvı Oranı (g.g ⁻¹)	: 0.05
Reaksiyon Süresi (s)	: 600

Verilen optimum şartlarda, tahmini kurşun giderim miktarının %94,87-%100,00 aralığında olduğu belirlenmiştir.

2007, 59 sayfa

Anahtar Kelimeler: Anod çamuru, kurşun sülfat, liçing, sodyum karbonat, optimizasyon, nitrik asit.

ABSTRACT

MS Thesis

REMOVAL OF LEAD IN ANODE SLIME IN SODIUM CARBONATE MEDIA

Talip HAVUZ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bünyamin DÖNMEZ

The present study is basically consist of three main steps. At the first step, the copper in raw anode slime due to the optimum conditions determined in the literature. For this, at first, the anode slime is roasted at the ash oven at 300°C for 2 hours and dissolved at the optimum conditions that copper is almost removed by Taguchi method.

At the second step, end of treat by Na₂CO₃ solutions of decopperized anode slime, the present lead sulphate is converted to lead carbonate. The last step, lead converted to lead carbonate form in anode slime is removed dissolving with nitric acid.

At the main step of process that the lead sulphate in solid is converted to lead carbonate, the optimum conditions are determined by Taguchi method and given follows:

Reaction Temperature (°C)	: 50
Na ₂ CO ₃ Concentration (M)	: 2
Solid-Liquid Proportion (g.g ⁻¹)	: 0.05
Reaction Time (s)	: 600

At the optimum conditions defined, it is observed that the expected lead removal is between 94,87%-100,00%.

2007, 59 pages

Keywords: Anode slime, lead sulphate, leaching, sodium carbonate, optimization, nitric acid.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca her an yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen tez yöneticim, değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Bünyamin DÖNMEZ'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin oluşmasında katkıda bulunan ve çalışmalarıml esnasında destek ve yardımlarını gördüğüm, değerli hocalarıml, Sayın Prof. Dr. Cafer ÇELİK, Sayın Doç. Dr. Hüseyin OKUR, Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih DEMİR, Sayın Arş. Gör. Dilara TOKKAN'a, ayrıca tüm Kimya Mühendisliği bölümü çalışanlarına teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarıml esnasında, ilgi ve sabırlarını benden esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan başta Erzincan Şeker Fabrikası Müdürü Sayın Hilmi BAŐAR olmak üzere, babam Sadık HAVUZ ve diğer aile fertlerim ile Erzincan Şeker Fabrikası Laboratuvar çalışanlarına da gönülden teşekkür ederim.

Talip HAVUZ

Ağustos 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kurşun.....	1
1.1.1. Kurşun mineralleri.....	1
1.1.2. Kurşun üretimi.....	3
1.1.3. Kurşun rafinasyonu ve yan ürün kazanımı.....	5
1.1.4. Kurşunun kullanım alanları.....	6
1.2. Bakır üretimi.....	7
1.3. Anod çamuru.....	11
1.3.1. Anod çamurlarının değerlendirilme yöntemleri.....	14
1.4. Optimizasyon.....	15
1.4.1. Her defasında bir faktörü değiştirerek deney yapma.....	16
1.4.2. Klasik istatistiksel deney tasarımı.....	17
1.4.2.1. Tam faktöriyel deney tasarımı.....	17
1.4.2.2. Kesirli faktöriyel deney tasarımı.....	20
1.4.3. Taguchi deney tasarımı.....	21
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. Materyallerin temini ve hazırlanması.....	33
3.2. Anod çamurundan bakır giderme işlemleri.....	35
3.3. Na ₂ CO ₃ ve özellikleri.....	37
3.4. Nitrik asit (HNO ₃) ve özellikleri.....	40
3.5. Pb giderme işlemleri.....	42
3.5.1. Kurşun giderme işleminin yapıldığı deney düzeneği.....	42

3.5.2. Kurşun giderme işleminin yapılışı.....	43
3.5.3. Deneyleerde kullanılan parametreler.....	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	45
4.1. Pb giderme sonuçlarının değerdendirilmesi.....	50
4.1.1. Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	50
4.1.2. Na ₂ CO ₃ konsantrasyonunun etkisi	50
4.1.3. Katı-sıvı oranının etkisi	51
4.1.4. Reaksiyon süresinin etkisi.....	51
4.1.5. Pb giderme reaksiyonları.....	51
4.2. Kurşunun giderilmesinin optimizasyonu.....	52
5. SONUÇ.....	54
KAYNAKLAR.....	56
EKLER.....	58
EK 1.....	58
EK 2.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
a	Hata Seviyesi
C	Konsantrasyon
$^{\circ}C$	Celcius
cm	Santimetre
e_i	Hata
F	Tablo Değeri
g	Gram
H	Entalpi
kJ	Kilo Joule
L	Litre
m	Yi'nin Tahmininde Kullanılan Serbestlik Derecesi
M	Molarite
MSe	Hata Kareler Ortalaması
N	Toplam Deney Sayısı
n_i	Doğrulama Deneyindeki Tekrar Sayısı
n	Her bir seviyedeki deney sayısı
Pa	Pascal
SD	Parametrelerin serbestlik derecesi
SD_A	A parametresinin seviye sayısı – 1
SD_{MSe}	Hata Kareler Ortalamasının Serbestlik Derecesi Toplamı
T	Tüm değerler toplamı
V	Voltaj
Y	Performans Değeri

Kısaltmalar

A.A.S. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Orijinal Anod Çamurunun X-Ray Difraktogramı.....	34
Şekil 3.2. Soda Üretimi Akış Şeması.....	39
Şekil 3.3. Uzaklaştırma İşlemlerinde Kullanılan Deney Sistemi.....	43
Şekil 4.1. Kurşunun Giderilmesi Üzerine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	48
Şekil 4.2. Kurşunun Giderilmesi Üzerine Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonunun Etkisi.....	48
Şekil 4.3. Kurşunun Giderilmesi Üzerine Katı-Sıvı Oranının Etkisi.....	49
Şekil 4.4. Kurşunun Giderilmesi Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Elektroliz Prosesine Etki Eden Önemli Parametreler ve Değerleri.....	9
Çizelge 1.2. Kalıntı ve Elektrolite Giren Anod Safsızlıklarının Oranı.....	10
Çizelge 1.3. Farklı Rafinerilerde Oluşan Anod Çamurlarının Bileşimi (%).....	13
Çizelge 1.4. Her Defasında Bir Parametrenin Değiştiği Deney Modeli.....	16
Çizelge 1.5. Tam Faktöriyel Deney Tasarım Stratejisi.....	20
Çizelge 1.6. Faktör ve Seviye Sayısına Göre Deney Durumu.....	24
Çizelge 3.1. Anod Çamurunun Kimyasal Analizi.....	33
Çizelge 3.2. Anod Çamurundaki Bakır Gidermede Bulunan Parametrelerin Optimum Değerleri.....	36
Çizelge 3.3. Doğal Olarak Bulunabilen Soda Mineralleri.....	40
Çizelge 3.4. Kurşunun Uzaklaştırılmasının Optimizasyonuna Ait Parametreler ve Seviyeleri.....	44
Çizelge 4.1. Optimizasyonda Kullanılan Parametreler ve Dönüşüm Kesri Değerleri.....	45
Çizelge 4.2. Parametrelerin Etkinliğine Dair Yapılan Varyans Analiz Sonuçları...	47
Çizelge 4.3. Optimum Parametre Değerlerinin Belirlenmesi.....	52

1. GİRİŞ

1.1. Kurşun

Yeryüzünde rastlanan elementler arasında 34. sırada bulunan, atom numarası 82, atom ağırlığı 207.21 g/mol, erime noktası 327.4°C ve kaynama noktası 1749°C olan kurşun, halen günümüzde kullanılan en eski metallere biridir. Kübik kristal yapılı, gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir. Korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, kısa dalga boylu ışınları geçirmeyen ve yüksek özgül ağırlığa sahip olan kurşun, değişik alaşımlar şeklinde kullanılabilme özelliği de vardır. Düşük çekme mukavemetine sahip olması nedeniyle, gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım alanı sınırlıdır (Anonim 2001).

1.1.1. Kurşun Mineralleri

Ekonomik olarak işletilmekte olan yataklarda en çok bulunan kurşun minerali galen olup, genellikle çinko, bakır, gümüş, altın ve demir mineralleriyle birlikte bulunur. Önemli mineralleri Galen (PbS), Serüzit (PbCO₃), Anglesit (PbSO₄), Jamesonit (Pb₅FeSb₆S₁₄), Vulfenit (PbMoO₄), Piromorfite (Pb₅Cl(PO₄)₃), Vanadinit (Pb₅Cl(VO₄)₃), Mimetit (Pb₅Cl(AsO₄)₃), Burnoit (Pb₃Cu₆SbS₆), Altait (PbTe), Krokoyit (PbCrO₄), Lanarkit (Pb₂SO₅), Jordanit (Pb₄As₂S₇), Zinkenit (PbSb₂S₆), Bulanjerit (Pb₃Sb₂S₆) ve Geokronit (Pb₅Sb₂S₈) olup, bunlardan bazıları hakkında, aşağıda bilgi verilmiştir (Anonim 2001):

1) Galen (PbS): %86.6 Pb ve %13.4 S içerir. Az miktarda demir, çinko, antimon, selenyum, gümüş ve altın içerebilir. Gümüş içeriği genellikle %0.01-2.0 arasında değişir. Bu nedenle simli kurşun adını alır. Sertliği 2.3 Moh's ve özgül ağırlığı 7.4-7.6

g.cm^{-3} olup, gümüş grisi rengindedir. Kübik sistemde kristalleşen galen, üfleç alevinde kolayca erir.

2) Serüzit (PbCO_3): Serüzit, galen filonlarının üzerinde bazen kristaller, bazen de yoğun ve stalaktit şekilli kütleler halinde bulunur. Tek veya gruplar halinde kristalleri izlenen serüzit, rombik kristal yapısındadır. Gevrek yapılı, 3-3.5 Moh's sertlikli olup, özgül ağırlığı 6.5 g.cm^{-3} tür. Sarı, gri esmer ve beyaz renklerde olan mineralin saf olanı beyaz renklidir. Yağlımsı elmas ışıdamalıdır.

3) Anglesit (PbSO_4): %68.3 Pb içerir. Yapısı gevrek, sertliği 3 Moh's, özgül ağırlığı 6.3 g.cm^{-3} tür. Rombik sistemde kristalleşen anglesit, renksiz olmasına karşın çeşitli renklerde görülebilir.

4) Jamesonit ($\text{Pb}_5\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$): %50.8 Pb içeren mineral, telse yapılı türleri ile asbesti andırır. Rombik sistemde kristalleşen mineralin sertliği 2-2.5 Moh's, özgül ağırlığı $5.5-6 \text{ g.cm}^{-3}$ tür. Rengi ve çizgisi gri renklidir.

5) Mimetit ($\text{Pb}_5\text{Cl(AsO}_4)_3$): Piromorfitle izomorftur. Sertliği 3.5 Moh's, özgül ağırlığı $6.9-7.3 \text{ g.cm}^{-3}$ tür. Reçinemsiz parlaklığa sahip mineral, açık sarı, turuncu renklerde gözlenir.

6) Burnoit ($\text{Pb}_3\text{Cu}_6\text{SbS}_6$): Kurşun, bakır, antimon bileşiminde bir sülfür mineralidir. %42.6 Pb, %13 Cu, %24.6 Sb ve %19.8 S içerir. Sertliği 2.5-3 Moh's, özgül ağırlığı $5.7-5.9 \text{ g.cm}^{-3}$ olup rombik sistemde kristalleşir. Metalik parlaklığa sahip ve çelik grisi renkte gözlenir.

7) Altait (PbTe): %61.8 Pb ve %38.2 Te bileşimindedir. Sertliği 2.5 Moh's, özgül ağırlığı 8.1 g.cm^{-3} dir. Parlaklığı metalik olup, sarımsı veya kalay beyazı renklerde gözlenir.

8) Krokoyit ($PbCrO_4$): Kırmızı kurşun veya kromlu kurşun olarak da adlandırılır. Genellikle kuvars filonları ve granitler içinde bulunur. Monoklinik sistemde kristalleşen mineralin sertliği 2.5 Moh's, özgül ağırlığı $5.9-6.1 \text{ g.cm}^{-3}$ tür. Rengi turuncu sarı ve toz rengi olup, saydam ve gevreklerdir.

9) Zinkenit ($PbSb_2S_6$): Genellikle antimon ile birlikte bulunur. Rombik sistemde kristalleşir. Sertliği 3 Moh's, özgül ağırlığı 5.3 g.cm^{-3} tür. Koyu ve mavi renkli olup mavi lekeler gösterir. Çizgi rengi siyahtır.

1.1.2. Kurşun Üretimi

Günümüzde, Dünya kurşun üretiminde, primer kaynaklardan üretimin yanı sıra eski hurda kaynaklardan da önemli bir oranda kurşun üretimi (ikincil kaynaklar) gerçekleştirilmektedir. 1994 yılında birincil üretimlerde hafif bir azalmaya karşın ikincil kaynaklardan kurşun üretimi bir önceki yıla göre %4.1 oranında artmıştır. 1995 yılı toplam kurşun üretiminin %53.5'lik bölümü ikincil kaynaklardan elde edilmiştir. Amerika'daki üretimin %70'lik bölümü, ikincil kaynaklardan sağlanmaktadır. İkincil üretimdeki bu artışın nedenlerinden biri, konsantreden kurşun üretiminin azaltılması yönündeki talepler olmaktadır (Anonim 2001).

Dünyada mevcut kurşun ocaklarının hemen hepsi yeraltı işletmesi (kapalı işletme) olarak çalışmaktadır. Buna neden olarak mevcut kurşun yataklarının açık işletmeye elverişli derinliklerde olmayışı gösterilmektedir.

Türkiye' deki kurşun yataklarının coğrafik dağılımı ise şu şekildedir (Sayılı 2005):

- a) Güneydoğu Anadolu Bölgesi Cu-(Zn, Pb) yatakları
- b) Doğu Karadeniz Bölgesi Cu-Pb-Zn yatakları
- c) Toros Karbonat Kuşağı Pb-Zn yatakları

- d) Batı Anadolu Bölgesi Pb-Zn \pm Cu yatakları
- e) İç ve Doğu Anadolu Bölgeleri Cu-Pb-Zn yatakları

Üretilen kurşun cevherlerinin doğrudan izabe edilmesi (ergitilmesi) ekonomik olmadığından, bunların önce çeşitli cevher zenginleştirme yöntemleriyle konsantre edilmeleri gerekir. Kurşun zenginleştirilmesinde başlıca 2 yöntem uygulanmaktadır (Anonim 2001).

1) Gravite Yöntemi: Minerallerin serbestleşme tane boyutunun büyüklüğüne bağlı olarak jig, ağır ortam ayırıcıları, spiral ve sarsıntılı masalar gibi yöntemler tek başına veya ikili, üçlü kombinasyonlar şeklinde kullanılır. Gravite yöntemlerinin diğer zenginleştirme yöntemlerine göre, gerek işletme, gerekse yatırım maliyetleri açısından oldukça ucuz olmasına karşılık, metal kazanma verimlerinin düşüklüğü, kaçakların önlenememesi ve seçimli ayırmaya tam uyum sağlayamaması dezavantaj olabilmektedir. Bu yöntem daha çok ön zenginleştirme amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda gravite ayırmasında küçük taneli cevherlerin (-0.5 mm) zenginleştirilmesinde geliştirilmiş Multi Gravite (Multi-Gravity Separator-MGS) ayırıcısı sarsıntılı masalara bir alternatif olarak görülmüştür.

2) Flotasyon: Günümüzde düşük tenörlü kurşun cevherlerinin seçimli olarak zenginleştirilmesinde kullanılan ve bütün Dünya'da başarıyla uygulanan en yaygın yöntemdir. Yöntem, gravite yöntemleriyle zenginleştirilmesi olanaksız olan, kıymetsiz kabul edilen pek çok düşük tenörlü veya kompleks yapılı cevher yatağının işletilmesini olanaklı kılarak, işletilebilir rezervlerin artmasına ve madencilik endüstrisinin gelişmesine yol açmıştır.

Diğer yöntemlere oranla daha pahalı ve fazla enerji gerektiren bir yöntem olmasına rağmen, düşük tenörlü cevherlerde bile yüksek metal kazanma verimleriyle, yüksek tenörlü konsantreler elde edilebilmesi, flotasyon yöntemini en yaygın zenginleştirme yöntemi haline getirmiştir. Endüstride flotasyon uygulamalarında günümüze kadar,

yüzlerce değişik flotasyon hücresi tipi tasarlanmış, bunların ancak %10'u uygulamada kullanılmaktadır. Uygulamada kullanılan makineler pnömatik (basınçlı hava ile çalışan) ve subaerasyon (mekanik karıştırma sonucu hava emen) tiptedir.

Flotasyon proseslerinde, cevher tenörü ve mineralojik özellikler en etkili iki faktördür. Bu özelliklere bağlı olarak metal kurtarma randımanları %60-95 arasında değişir. Aynı nedenle kurşun; bugün, Dünya'da üretilen kurşun konsantrelerinde %50-78, bulk (yığın) konsantrelerinde ise %15-35 civarında olabilmektedir.

1.1.3. Kurşun Rafinasyonu ve Yan Ürün Kazanımı

Çeşitli yöntemlerle cevher, konsantre ve diğer hammaddelerden üretilen ham kurşunda, düşük veya yüksek konsantrasyonlarda çeşitli safsızlıklar bulunabilir. Bu safsızlıkların önemlileri Cu, As-Sb-Sn, Ag-Au, Zn ve Bi gibi metallerdir. Ham kurşundan bu safsızlıkların giderilmesi ancak oksidasyon ile mümkün olabilmektedir. Öte yandan, safsızlıkların kurşundan ayrılması; bakır giderme, yumuşatma (As, Sb, Sn giderilmesi), gümüşün ayrılması, çinkonun uzaklaştırılması ve son olarak da (yeterli konsantrasyonda ise) bizmutun ayrılması kademelerini içerir.

Bu safsızlıkların uzaklaştırılması, konsantrelerin ayrı bir fazda toplanması ve yan ürün olarak kazanılmaları anlamına gelmektedir. Rafine kurşun; çinko, bakır, arsenik, antimon, kalay, altın, gümüş, kobalt ve bizmutun rafinasyonu prosesinde, birbirini izleyen kademelerde, yan ürün olarak kazanılmaktadır (Anonim 2001).

Günümüzde, kurşun üretiminde, primer kaynakların yanı sıra eski hurda ve anod çamuru gibi kurşun içerikli atıklardan da önemli bir miktarda kurşun üretimi gerçekleştirilmektedir.

1.1.4. Kurşunun Kullanım Alanları

Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatı olup, yeraltı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu, diğer önemli tüketim alanıdır. Korozyonu önleyen kurşun oksitli boyalar, kabloların kaplanmasında, radyasyonu çok az geçirmesi özelliği ile X-ışınlarından korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve patlayıcı madde üretiminde önemli kullanım alanları bulmuştur (Anonim 2001).

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

Beyaz kurşun (Üstübeç): Kaba formülü $2PbCO_3Pb(OH)_2$ 'dir. Bazik kurşun karbonat veya beyaz kurşun uzun yıllardır kullanılan beyaz bir boyadır. Ayrıca çömlek sırrı, cila ve camcı macunu yapımında da kullanılır.

Kırmızı kurşun (Sülüğen): Boya endüstrisinde önemli yer tutar. Demir köprüler, çelik yapılar, gemi tekneleri, su ve yakıt tanklarında aşınma ve pasa engel olmak üzere kullanılan standart bir boya cinsidir. Boya filminin direncini arttırarak esneklik kazandırır.

Oranj mineral: Parlak kırmızı bir kayaç olup renk vermede ve baskı mürekkebi yapımında kullanılır. Kimyasal bileşimi ve yapımı kırmızı kurşuna benzer.

Kurşun kromat ($PbCrO_4$): Parlak sarı olup kurşun asetat (veya nitrat) çözeltilisine potasyum veya sodyum bikromat ilavesiyle oluşturulur. Eğer çözelti bikromat ilave edilmeden önce sodyum hidroksitle tamponlanırsa sarı-portakal çökelek oluşur.

1.2. Bakır Üretimi

Bakır izabesinde ilk aşama olan mat üretiminden sonra gelen ve mattan metalik bakıra geçilen aşama konvertisaj işlemidir. Bu işlem; erimiş matı, içi refrakter tuğla ile kaplı konverter adı verilen özel fırınlara alıp, banyo içerisine hava üfleme suretiyle yapılmaktadır. Mat bünyesindeki kükürt, SO_2 'e dönüşür ve fırına beslenen silis ile demir birleşerek curufu meydana getirir. Oluşan curuf ayrılır. Bakırın kükürde olan afinitesi demirden daha fazla olduğundan demirin tamamı oksit şeklinde ayrılırken, geriye beyaz mat denilen Cu_2S eriyiği kalır. Hava üfleme devam edilirse beyaz mattaki kükürt tamamen yakılarak sonunda blister bakır (%97-98 saflıkta ve Fe, S, Au, Se, Te ve Ni içerir) elde edilir. Bu blister bakır %98 veya daha fazla bakır ihtiva eden ham bakır olup yaklaşık 50'şer kg lık kalıplara dökülerek katılaştırılır. Fırın şarjında bulunan altın, gümüş ve selenyum gibi kıymetli metallerin hemen hemen tamamı ve diğer bazı elementlerin bir kısmı izabe sonunda blister bakıra geçer (Dönmez 1996).

Çeşitli ülkelerde eskiden yaygın olarak kullanılan Reverber Fırını hızla terk edilmekte olup bunun yerini Flaş İzabe veya Mitsubishi prosesleri almaktadır.

Bakır, ister mat izabesi ile elde edilen blister olsun, isterse oksitli cevherlerin veya nabit bakırın (doğada serbest halde bulunan ve sadece bakır elementinden oluşan bir kristal yapıya sahip bakır minerali) izabesinden elde edilen kara bakır olsun doğrudan doğruya imalatta kullanılacak kadar saf değildir. İçerisinde altın, gümüş, arsenik, antimon, bizmut, kalay, kurşun, selenyum, tellür, nikel, demir v.s. gibi bakır dışı maddeler bulunmasından dolayı yüksek iletkenlikli olmamaktadır. Blister bakırın analizinde, "templete" denilen delme yöntemi ile numune alınır, harmanlanır, öğütülür ve analiz

edilir. Bakırın yukarıda verilen bakır dışı metallere arındırılması, ateşle rafinasyon ve bunu takiben elektrolitik rafinasyon işlemlerini gerektirmektedir.

Ateşle rafinasyonun esasları, bir oksidasyon ve redüksiyon işlemidir. Bakırın içerisindeki yabancı maddelerin çoğunun oksijene karşı afinitesi bakırındakinden fazladır. Ergimiş bakır banyosu içerisinde basınçlı hava gönderildiğinde bakır içindeki yabancı maddeler ve bu arada bakırın bir kısmı oksitlenir. Kükürt, arsenik ve antimon oksitleri uçucu olduğundan gaz halinde fırından ayrılır. Öteki metal oksitleri banyonun yüzeyinde birikir ve bir miktar kuvars tozu ilavesiyle curuflaştırılarak banyodan akıtılmak suretiyle ayrılır. Bakırın bir kısmı da oksitlenmiş olduğundan bunun tekrar redüklenmesi gerekir. Bakır içinde eriyik halde bulunan veya banyonun yüzeyinde biriken bakır oksit (Cu_2O), banyo içine yaş odun sokularak indirgenir ve bakır oksit, odunun yanmasından ortaya çıkan CO ve H_2 gazları ile bakıra dönüşür. Yaş odun yerine, daha uygun olan propan gazı da kullanılmaktadır. Ateş rafinasyonu ile alınamayan safsızlıkların arındırılması ve bakırın saf olarak elde edilmesi için elektrolitik tasfiye işlemi yapılmaktadır (Dönmez 1996).

Elektrolitik kazanımda, anod olarak isimlendirilen bakır kütlesi kalıplara dökülerek elektroliz ünitesine bağlanır. Elektrolitik arıtma, genellikle, kısmi olarak arınmış olan anod ile katod arasında iyonik çözelti üzerinden bir akım geçirmekle yapılmaktadır. Elektrolitik tasfiyede paralel ve seri olmak üzere iki ayrı elektroliz sistemi kullanılabilir. Katodlar başlangıçta ince bakır tabakasından oluşur. Ortalama tank boyutu, 10 ton elektrolit alacak biçimde imal edilir ve her tank 3 ton civarında elektrolit içerir.

Elektrolit olarak genellikle bakır sülfat ve sülfürik asit karışımı kullanılır. Çözünmeyen maddelerle tükenen sülfatları oluşturan sülfürik asit miktarının çözeltide sabit kalmasını sağlamak için, her gün gerektiği kadar H_2SO_4 eklenir. Antimon, bizmut ve gümüşü çöktürmek için ortama $0.02-0.03 \text{ g.L}^{-1}$ kadar Cl^- ilave edilir. Ayrıca, her gün az oranda tutkal katılarak daha yoğun ve yumuşak birikim sağlanır. Tutkal yerine, sülfonat gibi organik maddeler de kullanılabilir. Paralel sistemlerde anodlar, tankta 20-30 gün, seri sistemde ise yaklaşık 17 gün kalırlar.

Elektroliz prosesine etki eden parametreler ve yaklaşık değerleri izelge 1.1’de gösterilmiştir (Dönmez 1996).

Çizelge 1.1. Elektroliz Prosesine Etki Eden nemli Parametreler ve Değerleri

Elektrolit Sıcaklığı, (°C)	55-60
H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu, (g.L ⁻¹)	180-220
Çözeltinin CuSO ₄ Konsantrasyonu, (g.L ⁻¹)	35-43
Akım Yoğunluğu, (A.m ⁻²)	200-275
Tank Voltajı, (V)	0.2-0.25
Elektroliz Süresi, (gün)	20-30

Elektroliz işleminde harcanan enerji yaklaşık 250–300 kwh.ton⁻¹ dir. Son yıllarda elektrolitik rafinasyonda amper yoğunluğu iki katına çıkarılarak (~450 A.m⁻²) yatırım tutarında tasarruf sağlanması yoluna gidilmektedir. Asit miktarı arttıkça çözeltinin iletkenliği artar, fakat bakır sülfatın çözünürlüğü azalır. Asit miktarı daha da artırılırsa anod üzerinde CuSO₄ kristalleri oluşur ve anod, çözünen anod görevini yapamaz, çözünmeyen anod gibi davranmaya başlar.

Fazla safsızlık içeren anodlarla yapılan arıtma işlemlerinde, elektrolit çabuk kirlenir ve fazla miktarda çamur birikir. Düşük voltaj ile yapılan çalışmalarda teorik olarak, bakırdan daha asal (yani daha elektropozitif) olan metaller tankın dibinde çamur olarak birikir; daha az elektronegatif olanlar çözünerek elektrolitte kalırlar. Bazı daha az elektronegatif olan metaller de bakır ve gümüşle alaşım yaptıklarından tank çamuruna girerler. Elektrosafılaştırma esnasında anod safsızlıklarının davranışı izelge 1.2’de gösterilmiştir (Dönmez 1996).

Çizelge 1.2. Kalıntı ve Elektrolite Giren Anod Safsızlıklarının Oranı

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

Anodların içerdığı başlıca safsızlıklar: Au, Ag, Se, Te, As, Sb, Pb, Ni, Fe ve Bi'dur. Elde etmeye değer derecede (Se, Te, Ag, Bi gibi) birçok kıymetli metalin bakırdan arındırılması gerekmektedir.

Ag, Au ve Pt metalleri; sülfat elektrolitinde çözünmezler. Gümüş, belirli bir dereceye kadar anottan çözünür. Çözünmüş gümüş, NaCl veya HCl ile AgCl şeklinde çöktürülür. Bu metallerin elektrolite girmemeleri önemlidir. Katotta bu metallerin ortaya çıkması, anod kalıntısının eser miktarda adsorbe olması yüzündendir.

S, Se ve Te; elektrokimyasal olarak bakır ve gümüş ile elektrolitte çözünmeyen Ag_2S , Cu_2Se , Cu_2S , Cu_2Te , Ag_2Te_4 gibi oluşumlar meydana getirirler ve önemli miktarlarda anod kalıntısına girerler.

As, Bi, Co, Fe, Ni ve Sb bakırdan daha az kıymetli olup, anottan anod bakırı ile birlikte elektrokimyasal olarak çözünmeye meyillidirler. Bu safsızlıkların elektrolitten uzaklaştırılması gerekir. Aksi takdirde katod bakırını kirletirler. Bu metallerden arsenik;

H_2AsO_3 olarak, antimon ise; H_3SbO_3 olarak çözeltiye geçer. Bunlar, bazikantimonil arsenat bileşiği oluşturmak üzere aralarında reaksiyona girerler. Çamur halindeki bileşik, tankın dibindeki çamurdan daha hafif olduğu için çözeltilinin yüzeyinde kabuk şeklinde birikir. Arseniğin fazlası, bazik arsenik klorür şeklinde çamura girer. Anotta nikelin aşırısı bulunmadıkça, nikel çözeltide kalır. Elektrolitteki arsenik ve nikel geri kazanıldığı gibi, tankın dibinde biriken çamur da, içerdiği elementlerin kazanılması için bir kaynaktır. Elektrolit veya kalıntıdaki Ni; NiO, NiSO₄ veya NiSbO ve 3Cu₂O.4NiO.Sb₂O₅ şeklinde bulunmaktadır. Keza, bir yandan da As, Bi ve Sb'nin, anod kalıntısına da giren arsenat çökeleklerini oluşturmak için birleştiği tahmin edilmektedir.

Pb ve Sn; bunların her ikisi de elektrolitte çözünmeyen sülfatları (PbSO₄ ve Sn(OH)₂SO₄) oluşturur ve böylece, hissedilir dereceye kadar elektrolite girmezler.

Anottaki gümüş, altın, antimon, kurşun, selenyum ve tellürün pratikçe tamamı, arseniğin %40'ı anod çamurundan elde edilir. Arseniğin geri kalanı da nikelle birlikte elektrolitten kazanılır. Çamurlar gümüş ve altın rafinerisinde işlenir.

1.3. Anod Çamuru

Yer altındaki bakır cevherlerinin bir dizi işlemlerden geçirilmesi neticesinde %98 oranında bakır ve %2-3 oranında safsızlık ihtiva eden blister bakır, içerdiği altın, kurşun, gümüş, selenyum, tellür, nikel gibi safsızlıklardan dolayı iyi bir iletken değildir. Bu nedenle rafinasyon işlemine tabii tutulması gerekir. Bakırın elektrolitik olarak saflaştırılması prosesinde, çözünmeyen metaller, oksitler ve diğer bazı bileşikler, elektrolit hücresinin tabanında birikir ve anod çamurunu oluştururlar. Anod ünitesinin dibine çöken çamur görünümündeki atıklara anod çamuru adı verilir. Anod çamuru, anod ağırlığının yaklaşık %0.25-2'sidir.

Banyonun dibindeki kanallar vasıtasıyla alınan çamur, asit ihtiva etmektedir. Bu asidin temizlenmesi gerekir. Bu amaçla çamur, polyester tankında bir süre dinlendirildikten

sonra bünyesindeki asitli sudan kısmen ayrılır ve vakumlu filtrede su ile yıkanarak süzülür. Asidi giderilmiş olan çamur, kurutma fırınlarında kurutulur ve içerisindeki kıymetli metallerin değerlendirilmesi için depolanır.

Yapılan mikroskobik, mineralojik ve X-Ray çalışmaları ışığında anod çamurlarının üç boyutlu, hemen hemen küresel kristal bir yapıda ve düz yüzeylere sahip olduğu teşhis edilmiştir. Flotasyon çamurlarının hafif grimsi-beyaz renkli amorf bir yapı sergilediği gözlenmiştir. Anod çamurunun spesifik yoğunluğu $\sim 3.84 \text{ g.cm}^{-3}$, flotasyon çamurunun spesifik yoğunluğu $\sim 3.55 \text{ g.cm}^{-3}$ tür. Anod çamurları her bir elektroliz çevrimi sonunda periyodik olarak elde edilirler.

Anod çamurlarının işlenmesine yönelik dünyada çok farklı yaklaşım ve proses mevcuttur. Bu farklı proseslerin ortaya çıkmasının nedeni de rafineriden rafineriye değişen, farklı bileşim ve oluşum karakteristiklerinde anod çamurlarının ortaya çıkmasıdır. Farklı rafinerilerde oluşan anod çamurunun bileşimi Çizelge 1.3'de verilmiştir (Habashi 1982; Acarkan 1984; Perry 1984).

Çizelge 1.3. Farklı Rafinerilerde Oluşan Anod Çamurlarının Bileşimi (%)

Rafineri ► Element ▼	A	B	C	D	E	F
Cu	18.7	22.9	30	14	10	13
Ag	19.5	21.9	0.35	5.5	4.1	9
Au	0.18	0.14	0.065-0.22	0.07	0.02	0.1
Se	10	4.92	7	2	0.6	5.8
Te	1,2	0.59	3	0.6	-	0.2
As	1.14	6.6	3.5	3.5	1.4	1.2
Pb	8	0.52	4	22	13.1	31
Sn	-	-	2	5	5.3	5
Fe	-	0.29	0.7	-	-	-
Bi	0.77	0.21	0.3	0.5	0.5	0.3
Pt	-	-	-	0.004	0.08	-
Pd	-	-	-	0.008	0.35	0.09
Ni	0.67	0.02	0.15	9	8.4	-
Sb	1.68	5.56	-	3.5	9.4	3

Anod çamurlarının işlenmesi, soy metallerin oksitlenmemesi özelliğine dayanmaktadır. Bakır anod çamurlarının işlenmesinde ilk kademe bakırın giderilmesidir. Bu yaklaşıma istisna teşkil eden tek proses, selenyumun bakırdan önce giderildiği kostik basınç liç prosesidir. Anod çamurlarının işlenmesinde en isabetli yaklaşım şu şekildedir (Dönmez 1996):

- a) Bakır, tellür ve nikelin alınması,
- b) Selenyumun, selenyum dioksit şeklinde buharlaştırılması,
- c) Kurşun ve kalıntı metal safsızlıklarının curufla uzaklaştırıldığı Dore İzabe işlemidir.

1.3.1. Anod Çamurlarının Değerlendirilme Yöntemleri

- 1) Kupelasyon yöntemi
- 2) Malgama yöntemi
- 3) Siyanurasyon yöntemi

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

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

Kurşun-soy metal alaşımı katılaştır ve potadan alınır. Kurşunun soy metalden arındırılması kupelasyon yöntemindeki uygulanan oksitleme yerine şamot tuğladan yapılmış fırınlarda kemik külünden yapılmış yatak üzerine soy metal konur ve ısıtılır. Isıtma $1100-1200^{\circ}C$ 'de yapılır. Kurşun olduğu gibi kemik külüne geçerek oksitlenir.

Kemik küllü üstünde sadece soy metaller (Au, Ag vb.) kalır. Altın-gümüş alaşımı nitrik asitle muamele edilir. Gümüş çözünür, altın dibe çöker. Çökelti halindeki altın kahverengindedir, ısıtılırsa kendi rengini alır. Gümüş ise gümüş nitratin elektrolizi ile saf olarak elde edilir. Altın azda olsa gümüş içerir bunun giderilmesi için çözültiden klor gazı geçirilir ve %99,99 saflıkta elde edilir (Habashi 1982; Acarkan 1984; Perry 1984).

1.4. Optimizasyon

Ekonomik, teknolojik, kültürel gelişmeler ve bunun sonucu olarak dünya pazar yapısı ve insan yaşantısında meydana gelen değişimler, tüketici istek ve beklentilerine doğrudan yansımaktadır. Günümüzde, kalite kavramının müşteri memnuniyetini temel alması, başka bir ifadeyle kalitenin müşteri tatminiyle orantılı olarak değerlendirilmesi, üreticilerin tüketici isteklerini en üst düzeyde ve en düşük maliyette karşılama zorunlu hale getirmiştir. Gün geçtikçe araştırma geliştirme giderlerini en düşük seviyede tutmak için, en az deneyle sonuca gitme ilkesine dayanan birçok deney tasarımı geliştirilmiş ve geniş uygulama alanı bulmuştur (Demir 2003).

Bilime katkıda bulunmak ya da günlük yaşantıda karşılaşılan bilgi eksikliğini gidermek amacıyla pek çok bilimsel araştırma yapılmaktadır. Yapılan araştırmalarda; ülke ekonomisi, kaynak, süre gibi faktörler göz önüne alındığında araştırmanın geniş çerçevede yapılabilmesinin zor olduğu ortaya çıkmıştır. Bu açıdan deney tasarımı zorunlu hale gelmiştir. Deneysel çalışmanın etkin bir şekilde yapılabilmesi için deneyleri planlarken bilimsel yaklaşımın kullanılması da gerekmektedir. İstatistiksel deney tasarımı ile analiz edilebilecek uygun verilerin toplanmasını sağlayacak deneylerin planlanması ve bu deneylerden geçerli sonuçlar çıkarılabilmesi amaçlanmaktadır. Burada asıl amaç, en az sayıda deneyle çok fazla sayıda doğru bilgi elde etmektir. Yönlendirilmiş deney tekniklerinin yaygınlık kazanmasından sonra aşağıda sıralanan yöntemler ortaya çıkmıştır (Demir 2003):

- 1) Her defasında bir faktörü değiştirerek deney yapma,
- 2) Klasik istatistiksel deney tasarımı,
 - a) Tam faktöriyel deney tasarımı,
 - b) Kesirli faktöriyel deney tasarımı,
- 3) Taguchi deney tasarımı

1.4.1. Her Defasında Bir Faktörü Değiştirerek Deney Yapma

Bir ürün üzerinde parametrelerin etkilerini belirleyebilmek için her defasında bir parametrenin değiştirildiği deney modeli kullanılabilir. Herhangi bir parametrenin etkisini inceleyebilmek için diğer parametreleri sabit tutarken A parametresinin düşük ve yüksek seviyelerinde deney yapılır. Yöntemi, her biri 2 seviyeli olan 3 faktörlü problem üzerinde inceleyelim. Amaç 3 faktörün en iyi kombinasyonunu belirlemektir. Faktörleri A, B ve C; bu faktörlerin deneylerde incelenecek düşük ve yüksek seviyelerini - ve +; deneyler sonunda ölçülen performans değerlerini Y_1, Y_2, \dots, Y_n ile göstermek üzere; yapılması gereken deneyler Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Her Defasında Bir Parametrenin Değiştigi Deney Modeli

Deney No	A	B	C	Performans Değeri
1	-	-	-	Y_1
2	+	-	-	Y_2
3	-	+	-	Y_3
4	-	-	+	Y_4

Fazla sayıda deney gerektirmesi ve optimum çalışma şartlarını her zaman belirleyememesi; her defasında bir faktörü değiştirerek deney yapma yönteminin pratik, ekonomik ve de etkinlik açısından uygun olmayacağını göstermektedir.

1.4.2. Klasik İstatistiksel Deney Tasarımı

İlk kez Fischer tarafından ortaya atılan bu deney tasarımı günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu deney tasarımı, tam faktöriyel deney tasarımı ve kesirli faktöriyel deney tasarımı gibi yöntemleri içermektedir.

1.4.2.1. Tam Faktöriyel Deney Tasarımı

Günümüzde gittikçe artan araştırma giderlerini minimuma indirmek için en az deney yapmayı hedef alan birçok istatistiksel deney tasarımı geliştirilmiştir. Bunlar arasında bilim dalına göre geniş ölçüde uygulama alanı bulan özel ve yeni yöntemler de bulunmaktadır.

Faktöriyel tasarım yöntemleri, 2^n , 3^n , 4^n ,... gibi tam faktöriyel tasarım ve 2^{n-k} , 3^{n-k} , 4^{n-k} ,... gibi fraksiyonel tasarım yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Parametre ve seviye sayısının artması durumunda tam faktöriyel tasarım yöntemlerinin kullanılması imkansız hale gelmiştir. Tam faktöriyel tasarım yöntemlerinden en fazla kullanılan 2^2 , 2^3 ve 2^4 olanlardır. Oysa bilimsel çalışmalarda parametre sayısı genellikle 4'ten, seviye sayısı da 2'den fazladır. Bu sebepten dolayı deneysel maliyetleri en az düzeyde tutabilmek için kesirli faktöriyel tasarım yöntemleri kullanılır.

Kesirli faktöriyel tasarım yöntemlerinde deneysel hatayı tahmin etmek için deneyler farklı zamanlarda bir kez daha tekrarlanır. 3^{n-k} , 4^{n-k} ,... gibi tasarımların yapılabilmesine imkan sağlayan kesirli faktöriyel tasarımda, her bir parametre ikiden fazla seviyede

değerlendirildiğinden, parametre değişiminin lineer veya parabolik olup olmadığı üzerinde bir sonuca varılabilmektedir.

Maliyetleri minimum seviyede tutmak için en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden birisi de “Taguchi Yöntemi”dir. Taguchi’ye göre bir ürünün veya prosesin performansı (yani optimum çalışma şartları) şunlardan etkilenir:

- a) Ürünün kullanıldığı çevre şartları,
- b) Üretiminde kullanılan bileşenler.

Dolayısıyla optimum çalışma şartları, ürünün veya prosesin kullanılacağı çevresel şartların ve üretimde kullanılan bileşenlerin durumları dikkate alınarak belirlenmelidir. Ürünü veya prosesi etkileyen parametreler:

- 1) Kontrol edilebilen ve
- 2) Kontrol edilemeyen

olmak üzere iki grupta toplanabilir. Çok yüksek maliyet gerektirmeleri nedeniyle kontrol edilemeyen parametrelerin olumsuz etkilerini belirleyip ortadan kaldırmak yerine, bunların olumsuz etkilerini ortadan kaldıracak veya azaltacak kontrol edilebilen parametrelerin değerleri araştırılmalıdır. Kontrol edilebilen parametreler de, ürün performansına etkileri bakımından üç grupta incelenebilir: Kontrol parametreleri, Düzeltme parametreleri ve Etkisiz parametreler. Deneyler sonunda elde edilen veriler analiz edilerek bu sınıflama yapıldıktan sonra, kontrol parametreleri kullanılarak ürün performansındaki değişkenlik azaltılır. Düzeltme parametreleri yardımıyla da ürün performansı hedeflenen değerine getirilir. Etkisiz parametrelerin de en ekonomik değerleri seçilir (Çelik 1996). Taguchi yönteminde, klasik-deney tasarım yöntemlerinden farklı olarak; ortogonal diziler, performans istatistiği, kayıp fonksiyonu ve bunun gibi yeni tekniklerden yararlanılması gerektiği belirtilmelidir.

Taguchi yöntemlerinin klasik deney tasarım yöntemlerinden bir diğer farkı da, çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkan sağlamasıdır. Bu da, parametreler arasındaki bileşik etkileri ihmal ederek başarılıdır. Taguchi'ye göre, deneyde incelenen parametreler arasında önemli olabilecek bileşik etkiler varsa, bunlar deney planına dahil edilerek incelenebilir. Deney planında sadece asıl etkiler ve önemli olan bileşik etkiler dikkate alındığından, yapılması gereken deney sayısı minimuma indirgenmektedir. Böylece, deney sayısının çokluğu nedeniyle, çok fazla zaman ve araştırma gideri gerektiren ve bu nedenle yapılamayan çalışmaların yapılmasına imkan sağlar.

Taguchi yöntemlerinde, deneyler sonunda elde edilen verileri incelemek için, istatistiksel deney tasarım yöntemlerinde olduğu gibi varyans analizi ve buna ilaveten göze hitap eden grafiksel yöntemler de kullanılır.

Taguchi yöntemleri kullanılarak laboratuvar ortamında elde edilen optimum proses şartları, pilot ve gerçek boyuttaki üretim şartlarına aynen uygulanabilmektedir. Bu yüzden, önceleri Japonya'da yaygın olarak kullanılan Taguchi yöntemleri, 1980 yılından sonra batı ülkelerinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Performans değerini etkileyen faktörlerin mümkün tüm kombinasyonlarının incelendiği tam faktöriyel tasarım stratejisinde tüm faktörler aynı anda değiştirilmektedir. Her biri 2 seviyeli olan A, B ve C faktörlerinin tam faktöriyel deney tasarımı Çizelge 1.5'de verilmiştir. Çizelge 1.5'de verilen tam faktöriyel tasarımda yapılan 8 deney ile ilk yaklaşımda elde edilenden daha fazla bilgi elde edilmektedir. Tam faktöriyel tasarım ile faktörlerin sadece asıl etkileri değil, aynı zamanda bileşik etkileri de belirlenmektedir.

Çizelge 1.5'deki tasarımın dengeli olması özelliğinden yararlanarak herhangi bir faktörün etkisi hesaplanırken 4'ü düşük, 4'ü de yüksek seviyede olmak üzere 8 deney kullanılmaktadır. Çizelge 1.4'ün aksine Çizelge 1.5'deki sonuçlardan hareketle herhangi bir faktörün performans değeri üzerindeki etkisi hesaplanırken diğer faktörler

değiştirilmektedir. Başka bir ifade ile tam faktöriyel tasarım yönteminde, Çizelge 1.5’de görüldüğü gibi bütün kombinasyonlar denenmiştir.

Çizelge 1.5. Tam Faktöriyel Deney Tasarım Stratejisi

Deney No	A	B	AB	C	AC	BC	ABC	Performans Değeri
1	1	1	2	1	2	2	1	Y ₁
2	1	1	2	2	1	1	2	Y ₂
3	1	2	1	1	2	1	2	Y ₃
4	1	2	1	2	1	2	1	Y ₄
5	2	1	1	1	2	2	2	Y ₅
6	2	1	1	2	1	1	1	Y ₆
7	2	2	2	1	2	1	1	Y ₇
8	2	2	2	2	1	2	2	Y ₈

1.4.2.2. Kesirli Faktöriyel Deney Tasarımı

Eğer çok sayıda parametre aynı anda incelenecekse, tam faktöriyel tasarım ile yapılması mümkün olmayacak kadar fazla sayıda deney yapmak gerekebilir. Örneğin, incelenecek parametre sayısı 11 ve her bir parametrenin seviyesi 3 alınırsa (3^{11}), yani 177147 adet deney yapmak gereklidir. Bu deney tasarımında, asıl etkiler hesaplanırken bazı bileşik etkilerin ihmal edilmesi söz konusu olabilir. İncelenen probleme bağlı olarak üç veya daha fazla seviyeli faktöriyel tasarım da kullanılabilir. Bir miktar bilgi kaybı olsa da, deneysel maliyetlerden sağlanan tasarruf miktarı ihmal edilemeyecek düzeylere ulaştığı için, genellikle, kesirli faktöriyel tasarım tam faktöriyel tasarıma tercih edilmektedir. Ayrıca kesirli faktöriyel tasarım kullanılarak, olayı etkileyen önemli parametreler belirlendikten sonra, istenirse, tam faktöriyel tasarım kullanılarak önemli olan parametrelerin daha ayrıntılı analizleri yapılabilir.

1.4.3. Taguchi Deney Tasarımı

Taguchi metoduyla ilgili uygulamalar; tarımdan mikrobiyolojiye, inşaatın kimya mühendisliğine kadar birçok alana yayılmıştır. Taguchi metodunu kullanmanın amacı; varyasyon üzerinde oldukça baskın olan önemli faktörleri ve en düşük değişkenlikle sonuçlanan değerleri araştırmaktır.

Birden fazla faktör içeren bir deneyde bütün muhtemel şartları belirleme ve araştırma tekniği deney tasarımı olarak bilinir. Literatürde bu teknik Faktöriyel Tasarım Yöntemi olarak adlandırılır.

1940'ların sonuna doğru Dr. Genichi Taguchi, kalitenin geliştirilmesi konusunda değerli vasıtalar olduğu ispatlanan bazı yeni istatistiksel kavramlar ortaya koymuştur. Taguchi'nin ortaya koymuş olduğu bu deneysel tasarım yaklaşımı çok geniş bir uygulama sahasına sahiptir. Fakat Taguchi'nin teknikleri genellikle off-line kalite kontrolü olarak sınıflandırılan bir takım alanlara uygulanır. Taguchi, off-line kalite kontrolünü; sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımı olarak üçe ayırmaktadır.

Taguchi'ye göre ürünün kalitesinin iyileştirilmesinde en belirleyici çalışmaların yapılabileceği aşama, hem ürün hem de proses tasarımı için parametre tasarımı aşamasıdır. Parametre tasarımında amaç; üründe ortaya çıkabilecek farklılığı (varyasyonu) minimuma indirerek, ürünün hem imalat hem de hayat boyu maliyetini azaltmaktır. Ayrıca üründe ve proseste, değişkenlik (hedef değerlerden farklılık, yani kalitesizlik) ortaya çıkartan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (parametrelerin) değerlerini optimal seçerek, ürün ve prosesteki varyasyonu minimuma indirme hedeflenmektedir. Proses, parametre tasarımı, kontrol edilebilen imalat proses parametreleri (hız, sıcaklık, basınç, süre vb.) için optimum seviye ve ayarların belirlenmesi anlamında kullanılmaktadır (Demir 2003).

Ürün ve prosesin parametre tasarımı aşamalarında, optimum değerlerin belirlenmesi ve optimum ayarlarının yapılması gereken çok sayıda faktör vardır. Üstelik bu faktörlerin birçoğu birbiriyle etkileşim içerisindedir. Kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen bu faktörlerin, ürün ve ürün performansına olan etkilerinin birlikte belirlenebilmesi için en etkin yöntem ise istatistiksel deney tasarımı yöntemidir. Deney tasarımı aracılığıyla birçok faktörün ürün üzerindeki etkisini düşük maliyetle belirlemek ve değişkenliğe neden olan parametrelere karşı henüz tasarım aşamasında önlem almak mümkün olmaktadır.

Taguchi metodunda deneylerin sonuçları, aşağıdaki amaçlardan birini ya da daha fazlasını gerçekleştirmek için analiz edilir:

- 1) Bir ürün veya bir proses için en iyi veya optimum şartları belirlemek,
- 2) Her bir faktörün katkısını tahmin etmek,
- 3) Optimum şartlar altında cevabı tahmin etmek

Optimum şart, her bir faktörün ana etkileri çalışılarak belirlenir ve bu ana etkiler, faktörlerin etkilerinin genel eğilimlerini gösterir. Karakteristik, yani istenen sonucu yüksek değer mi, yoksa düşük değer mi ortaya çıkardığı bilindiğinde, en iyi sonuçları ürettiği beklenen faktörlerin seviyeleri tahmin edilebilir. Varyans analizi (analysis of variance: ANOVA), her bir faktörün yüzde etkisini belirlemek için çoğunlukla deney sonuçlarına uygulanan yaygın bir istatistiksel işlemdir. Bir analiz için verilen ANOVA tablosu hangi faktörlerin kontrol edilmesi gerektiğinin belirlenmesine yardımcı olur.

Optimum şartlar belirlendiğinde, genellikle bir doğrulama deneyi yapmak iyi bir uygulamadır. Bununla birlikte optimum olmayan şartlarda yürütülen deney sonuçlarından optimum şartlardaki performansı tahmin etmek mümkündür.

Taguchi, tüm analizi gerçekleştirmek için iki farklı yol teklif etmiştir. Birincisi bir tek çalışmanın sonucunu veya tekrarlanan çalışmaların ortalamalarını ana etki ve yukarıda ifade edilen ANOVA analizleri ile değerlendiren standart yaklaşımdır. Çok parametrelili çalışmalar için kuvvetle önerilen ikinci yaklaşım ise analizdeki aynı adımlar için S/N oranını kullanır (signal to noise ratio). S/N analizi, sonuçlardaki değişimlerden proses şartları için en sağlıklı grubu belirler.

Deney tekniklerinde iki faktör önemli rol oynamaktadır.

- 1) Varyasyon kaynağını belirlemek,
- 2) Dizayn ve optimizasyon prosesini belirlemek

Genichi Taguchi, çevresel şartlara ve bileşenlerdeki değişkenliğe karşı daha dayanıklı ürünler yapmak için performans değerinin ortalamasını hedef değerine getirdikten sonra hedef civarındaki değişkenliğin minimum yapılmasında, deney tasarımlarından yararlanılabileceğini ortaya koymuştur (Dönmez vd 1996).

Taguchi'nin 18 farklı standart ortogonal dizi geliştirdiği belirtilmektedir. Oluşturulan bu tablolar, deneysel çalışmalarda amaç etkileyen faktörler ve bu faktörlerin seviye sayısına göre yapılması gereken deney sayısını vermektedir (Çizelge 1.6). Daha sonra bu deney sayısının faktör ve seviye sayısına göre ortogonal dizi deney tabloları oluşturulmuştur. Bu tablolardan faydalanılarak deneysel çalışmalar yürütülmektedir.

Taguchi ayrıca, bu dizilere, faktörler ile bileşik etkilerin yerleşimini sağlamada esas alınacak lineer grafikleri ve üçlü çizelgeleri de geliştirmiştir. Birçok problemde standart ortogonal dizilerden biri, doğrudan deney planı olarak kullanılabilir.

Çizelge 1.6. Faktör ve Seviye Sayısına Göre Deney Durumu

Denemelerin sayısı	Seviyelerin sayısı	Faktörlerin sayısı
4	2	1
4	2	2
4	2	3
8	2	1 - 3
8	2	4
8	2	1 - 7
9	3	1
9	3	2
9	3	3
9	3	4
16	2	1 - 4
16	2	5
16	2	6 - 8
16	2	9 - 15
18	3	1 - 8
27	3	1 - 3
27	3	4 - 13
32	2	1 - 5
32	2	6
32	2	1 - 16
32	2	17 - 31

Taguchi'nin incelenen probleme bağlı olarak kullanılabilir çok sayıda (60'dan fazla) performans istatistiği geliştirdiği belirtilmektedir. Elde edilen herhangi bir ürünün kalitesi, ölçümün niteliğine bakılmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonu ile ölçüldüğünden, yapılan ölçüm aşağıdaki üç karakteristiğin birine ait olacaktır (Kackar 1985).

1) Daha büyük daha iyi:

$$SN_L = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right] \quad (1.1)$$

2) Daha küçük daha iyi:

$$SN_s = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right] \quad (1.2)$$

3) Hedef değer daha iyi:

$$SN_T = 10 \log \left[\frac{\sum_{i=1}^n Y_i^2}{S^2} \right] \quad (1.3)$$

Performans istatistiği, optimizasyon kriterleri için seçilebilecek alternatiflerdendir. Burada, SN_L , SN_S ve SN_T performans istatistikleridir. n ; bir deneysel kombinasyonda yapılan tekrar sayısı, Y_i ; performans değeri'dir. Bir proseste amaç maksimum değere ulaşmaksa, SN_L 'yi maksimum yapan parametre seviyeleri, optimumdur (maksimumdur). Eğer amaç minimum değere ulaşmaksa, SN_S 'yi maksimum yapan parametre seviyeleri, optimumdur (minimumdur).

Taguchi yönteminde deneysel maliyetleri makul seviyelerde tutabilmek amacı ile yüksek kesirli deney tasarım modeli kullanıldığı için belirlenen optimum çalışma şartlarına karşı gelen deney, çalışma süresince yapılmamış olabilir. Bu gibi durumlarda tasarımın dengeli olması özelliğinden yararlanılarak optimum çalışma şartlarına karşı gelen performans değeri aşağıdaki toplamsal modelden yararlanarak tahmin edilebilir (Phadke 1989).

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (1.4)$$

Burada μ ; performans değerinin genel ortalaması, X_i ; i. deneydeki parametre-seviye kombinasyonunun sabit etkisi ve e_i ; i. deneydeki rasgele hatayı göstermektedir. Deneysel sonuçlara bağlı olarak hesaplanan (1.4) eşitliği bir nokta tahmini olduğu için doğrulama deneyi sonuçlarının anlamlı olup olmadıklarını belirlemek amacı ile güven aralığı oluşturulmalıdır. Seçilen hata seviyesindeki güven aralığı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Ross 1987):

$$Y_i \pm \sqrt{F_{\alpha;1,SD_{MSe}} MSe \left[\frac{1+m}{N} + \frac{1}{n_i} \right]} \quad (1.5)$$

Burada F; tablo değeri, α ; hata seviyesi, SD_{MSe} ; hata kareler ortalamasının serbestlik derecesi toplamı, MSe; hata kareler ortalaması, m; Y_i 'nin tahmininde kullanılan serbestlik derecesi toplamı, N; toplam deney sayısını ve n_i ; doğrulama deneyindeki tekrar sayısını göstermektedir. Deneysel sonuçlar yüzdeler ise, (1.4) ve (1.5) eşitliklerini hesaplamadan önce omega dönüşümüne başvurulur. Böyle bir durumda,

$$\Omega \text{ (db)} = 10 \log \left[\frac{P}{1-P} \right] \quad (1.6)$$

(1.6) eşitliği yardımı ile yüzdeler değerlerin omega dönüşümü yapılarak, (1.4) ve (1.5) eşitlikleri hesaplandıktan sonra, (1.6) eşitliği yardımı ile ters dönüşüm yapılarak ilgilenilen değerler belirlenir. Burada Ω (db); yüzdeler değerlerin omega dönüşümü ile bulunan desibel değeri, P; deneysel olarak elde edilen ürünün yüzdeler değerini göstermektedir. Deneysel maliyetleri minimum düzeyde tutan Taguchi yönteminin klasik deney tasarım yöntemlerine göre üstünlüklerinden birisi, performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapmasıdır. Bir diğeri de, laboratuvar aşamasında belirlenen optimum çalışma şartlarının gerçek üretim aşamasında da elde edilebilmesidir (Dönmez vd 1998). Bununla birlikte

optimum olmayan şartlarda yürütülen deney sonuçlarından, optimum şartlardaki performansı tahmin etmek mümkündür.

Optimum şart, her bir faktörün ana etkileri çalışılarak belirlenir ve bu ana etkiler faktörlerin etkilerinin genel eğilimlerini gösterir. Yani istenen sonuca göre değerin yüksek veya düşük çıkması durumuna göre, en iyi sonuçlara yol açan faktörlerin seviyeleri tahmin edilebilir. Varyans analizi (ANOVA), her bir faktörün yüzde etkisini belirlemek için deney sonuçlarına çoğunlukla uygulanan yaygın bir istatistiksel işlemdir. Bir analiz için verilen ANOVA tablosu hangi faktörlerin kontrol edilmesi gerektiğinin belirlenmesine yardımcı olur. Optimum şartlar belirlendiğinde genellikle bir doğrulama deneyin yapılması iyi bir uygulamadır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bir araştırmada, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile anod çamurundaki gümüş, bakır, kurşun ve selenyumun tayini incelenmiştir. Çözücü ekstraksiyonla birleştirilmiş basit bir yöntemle (hidroklorik ve nitrik asit çözeltileriyle) rnekler ayrıştırılarak altın, trioctylmethyllammonium-altın bromür kompleksi halinde ekstrakte edilmiştir. Daha sonra, çözeltelerde gümüş, bakır, kurşun ve selenyumun varlığı araştırılmıştır (Tsukahara and Tanaka 1980).

Altın, gümüş, kurşun ve çinko cevherlerinin değerlendirilme olanaklarının araştırılması konulu bir çalışmada, gmşe zengin cevher ve altın-gmşe zengin cevher olmak üzere iki farklı cevher türü üzerinde mineralojik etütler, boyut küçültme, gravite ve manyetik ayırma ile n zenginleştirme sonrası siyanürle çözündürme deneyleri yapılmıştır. Araştırmalar sonucunda, en yüksek metal kazanma verimlerine, n zenginleştirme ve siyanürle çözündürme uygulaması ile ulaşılabileceği belirlenmiştir (Acarkan 1984).

Bir alışmada, %37 Ag içerikli bakır anod çamurunun oksitleyici liçing kalıntısından sonra elektrolitik Ag eldesi prosesi, $(S_2O_3)^{2-}$ ile liçing deneyinin deneysel sonuçları, elektrolitik Ag eldesinin stokiyometrik olarak belirlenmesi ve $Ag(S_2O_3)_2^{-3}$, $Cu(S_2O_3)_3^{-5}$ ve $Pb(S_2O_3)_2^{-2}$ kompleks iyonlarını içeren bir tiyosülfat çözeltisinde, Pt elektrod için, katodik polarizasyon eğrileri Ag ve Cu elektrodlarının ölçümlerine dayanan elektrokimyasal ve kinetik durumlar incelenmiştir (Arai *et al.* 1989).

Yüksek oranda kurşun ve düşük oranda nikel içeren bakır rafineri anod amurlarının amonyak liçinginde, kısa kalma süreleri (yaklaşık 10 dak.) ve ılımlı şartlar altında (75°C ve 350 kPa O₂ kısmi basıncında) seçimli olarak bakırın tümü ve selenyumun önemli bir kısmı zndrlmştir. Yüksek basınc ve sıcaklıklarda, gümüşün liinginin mümkün

olduğu ve amonyaklı çözeltilerde $PbSO_4$, bazik kurşun anyonu şeklinde çözünebileceği belirtilmiştir (Tan and Bedard 1989).

Sodyum klorür ihtiva eden nitrik asit çözeltilerinde, bakır anod çamurunun oksidatif liçing davranışının incelendiği araştırmada, anod çamuru seyreltik asit liçingine tabi tutulmuş ve sonrasında liç kalıntısı NaCl içeren HNO_3 çözeltilinde çözüldürülmüştür. Asit liçinginde Au, Ag, Pt gibi kıymetli metallerin çamurda kaldığı, NaCl içeren HNO_3 çözeltilinde ise Au, Pt ve Pd gibi kıymetli metallerin liç çözeltiline geçtiği ve Ag'ün AgCl olarak kaldığı belirtilmiştir (Sanuki *et al.* 1990).

Başka bir çalışmada, H_2SO_4 basınç liçingi ile anod çamurundaki bakırın hepsi ve tellürün büyük bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Çözeltiden, bakır tuzlarının sementasyonu ile tellür elde edilmiştir. Keza, bu proseste Se, Ag, Au ve platin grubu metallerin de elde edildiği bir akım şeması önerilmiştir (Hofmann 1990).

Anod çamurlarında Cu, Sb ve As bileşiklerinin yanı sıra, gümüş klorürün oksitli matriks-faz şeklinde meydana geldiği ve çoğu gümüşün Ag_2Se veya $(Ag,Cu)_2Se$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, altının, Ag_2Se parçacıkları üzerinde altın veya altınca zengin Au-Ag-Se'ün üzerinde 1 mm'den küçük bir film oluştuğu bulunmuştur (Chen and Dutrizac 1991).

Na_2CO_3 ortamında $PbSO_4$ 'ın $PbCO_3$ 'a dönüştürüldüğü bir çalışmada, reaksiyonun, partiküller üzerinde oluşan ürün tabakası boyunca difüzyonla birlikte büzülen küre modeline uyduğu gözlenmiştir. Difüzyon hızı, NaCl ve KCl konsantrasyonlarının artmasıyla azalmıştır. $pH > 12$ 'de $PbSO_4$ 'ın çözeltide çözüldüğü ve $PbSO_4$ 'ın dönüşüm hızının sıcaklık artışıyla arttığı gözlenmiştir. Yalnızca 0,02 M Na_2CO_3 içeren çözeltilerde 60 dakikada $PbSO_4$ 'ın tam dönüşümü sağlanmıştır. Na_2CO_3 çözeltilinin pH'sındaki azalmanın, karbonat iyonlarının yavaş bir şekilde aktif bikarbonat iyonlarına dönüşmesinden dolayı hızda azalmaya sebep olduğu, $PbSO_4$ dönüşüm hızının, artan Na_2SO_4 konsantrasyonu ile azaldığı görülmüştür (Gong *et al.* 1991).

Bir araştırmada, sodyum karbonat çözeltilerinde anglesit ($PbSO_4$) kristallerinin reaksiyonu, döner disk tekniği kullanılarak incelenmiştir. Çözünme hızının, Na_2CO_3 konsantrasyonunun 0,7 M'a artmasıyla azaldığı, fakat daha yüksek Na_2CO_3 konsantrasyonlarında ise arttığı bulunmuştur. Ayrıca çözünme hızının, sıcaklık artışıyla tedrici olarak arttığı, diskin dönme hızından bağımsız olduğu ve $(NH_4)_2CO_3$ ve K_2CO_3 çözeltileri kullanıldığında benzer hızların elde edildiği tespit edilmiştir (Gong *et al.* 1992).

Bakır anod çamurunun orijini incelenen bir çalışmada, anod çamurunun heterojen bir bileşime sahip olduğu ileri sürölmüştür. Araştırmalarda, bazı parçacıkların Cu-Ag-O fazını oluşturduğu ve bu fazın çözüdüğu, Pb-S-O karışımındaki bazı partiköllerin ise çözünmediği gözlemlenmiştir (Petkova 1994).

Bakır rafinerisi anod çamurlarından selenyum, tellür, gümüş ve altının geri kazanımının incelendiği bir çalışmada, anod çamuru K_2CO_3 varlığında $600^\circ C$ de alkali kavurma işleme tabii tutularak selenyumun %99, arseniğin %2 ve antimonun %0.1'i çözüdürölmüştür. Selenyum liçinginden sonra $CuSO_4-H_2SO_4$ çözeltilerinde olduğu gibi $25^\circ C$ de, 1.2 M HCl çözeltilerinde Cu ve Te'un çözünebildiği, kalan artıktaki Ag, Au ve $PbSO_4$ 'ın klasik elektrorafinasyon geri kazanım prosesinde olduğu gibi eritilebileceği tespit edilmiştir (Fernandez *et al.* 1996).

Anod çamurundaki bakırın oksitleyici ortamda sülfürik asit çözeltilerinde çözüdürölmösinin optimizasyonu konulu çalışmada, parametrelerin optimum değerleri Taguchi yöntemi ile şu şekilde belirlenmiştir: Kavurma sıcaklığı $300^\circ C$, reaksiyon sıcaklığı $70^\circ C$, asit konsantrasyonu %5.43, karıştırma hızı $47.12 s^{-1}$, katı-sıvı oranı 0.125, oksijen debisi $1.24 \cdot 10^{-6} m^3 s^{-1}$, karıştırıcı tipi tek pedal, reaksiyon süresi 1800 s. Optimum şartlarda, anod çamurundaki bakırın yaklaşık %97'si çözüdürölmüştür (Dönmez vd 1996).

Sulu kalsiyum klorür ve magnezyum klorür çözeltilerinde, atmosferik basınçta, karıştırmalı bir ortamda, kurşun sülfattan kurşunun liçing kinetiği incelenmiştir. Kurşunun liçing hızı, bir reaktör kullanılarak ölçülmüş. CaCl_2 ve MgCl_2 konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve liç zamanının çözünme hızına etkileri incelenmiştir. CaCl_2 ve MgCl_2 çözeltileriyle kurşun liçinginin kimyasal kontrollü bir reaksiyon olduğu bulunmuş olup optimum deney şartları tespit edilmiştir (Sinadinović *et al.* 1997).

Bakırı giderilmiş anod çamurundan altının geri kazanılması konulu bir araştırmada, anod çamuru ilk olarak sulu ortamda klor gazı ile çözülmüş, daha sonra çözülmüş olan altın dönen bakır disk kullanılarak çöktürülmüştür. Altının çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, Cl_2 gazı akış hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Altının yaklaşık %90'ının geri kazanılabileceği ve aktivasyon enerjisinin $19.51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir (Dönmez vd 1998).

Diğer bir çalışmada, kurşun ve gümüşün geri kazanımı için kurşun ihtiva eden materyallerin hidrometalurjik olarak işlenmesi incelenmiş ve materyallerin karmaşıklığı karşısında iki yaklaşım sunulmuştur. Birinci yaklaşımda, basit ikili bozunma tekniği, yüksek nitelikli kurşun konsantrasyonu üretmek amacıyla asitte çözünen değerli metaller uzaklaştırıldıktan sonra sodyum sülfürle reaksiyona sokularak kurşun sülfat artıklarının işlenmesi yapılmıştır. İkinci yaklaşımda, kurşun sülfat artıkları tuzlu çözeltiler ile muamele edilerek, meydana gelen filtrat kurşun konsantrasyonu elde etmek için sodyum sülfür çözeltisi ile reaksiyona sokulmuştur. Geliştirilen bu proseslerin oldukça basit, temiz ve maliyetinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır (Raghavan *et al.* 2000).

Nikelin çözünmesi üzerine çeşitli parametrelerin etkileri ve oksijenli/oksijensiz ortamda H_2SO_4 çözeltileriyle ham anod çamurundan bakırın çözünmesi için optimum şartların belirlenmesi araştırılmıştır. Taguchi tekniği kullanılarak maksimum nikel çözünmesi ile ilgili aşağıdaki değerler tespit edilmiştir: Kavurma sıcaklığı 200°C , katı-sıvı oranı 0.125 g.ml^{-1} , reaksiyon sıcaklığı 70°C , reaksiyon süresi 1800 s, karıştırma hızı 62.8 s^{-1} , O_2 akış hızı $5.03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, asit konsantrasyonu 10.86 (wt %). %84'lük maksimum nikel

özünmesine bağlı olarak bakırın çözünme yüzdesi %87 olarak bulunmuştur (Dönmez vd 2001).

Değerli metallerin ekstraksiyonu için bakır anod çamurunun proseslenmesi konulu çalışmada, Mısır Bakır Elektro rafinasyon Fabrikasyonundan elde edilen anod çamurundaki bakır ve gümüşün ekstraksiyonu için iki liçing adımı ve Pb-Sn lehim alaşımı üretmek için geri kalan çamurun pirometalurjik olarak işlenmesi incelenmiştir. Bakırın yaklaşık %90'ı (90 dakika (liç süresi), 1 bar O₂, 0.25 M H₂SO₄ ve 85°C şartlarında) liç edilmiştir. Asit konsantrasyonundaki artışın bakır ekstraksiyonunu önemli düzeyde artırmadığı fakat artan oksijen basıncı ile bakırın çözünürlüğünün arttığı gözlenmiştir (Amer 2003).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

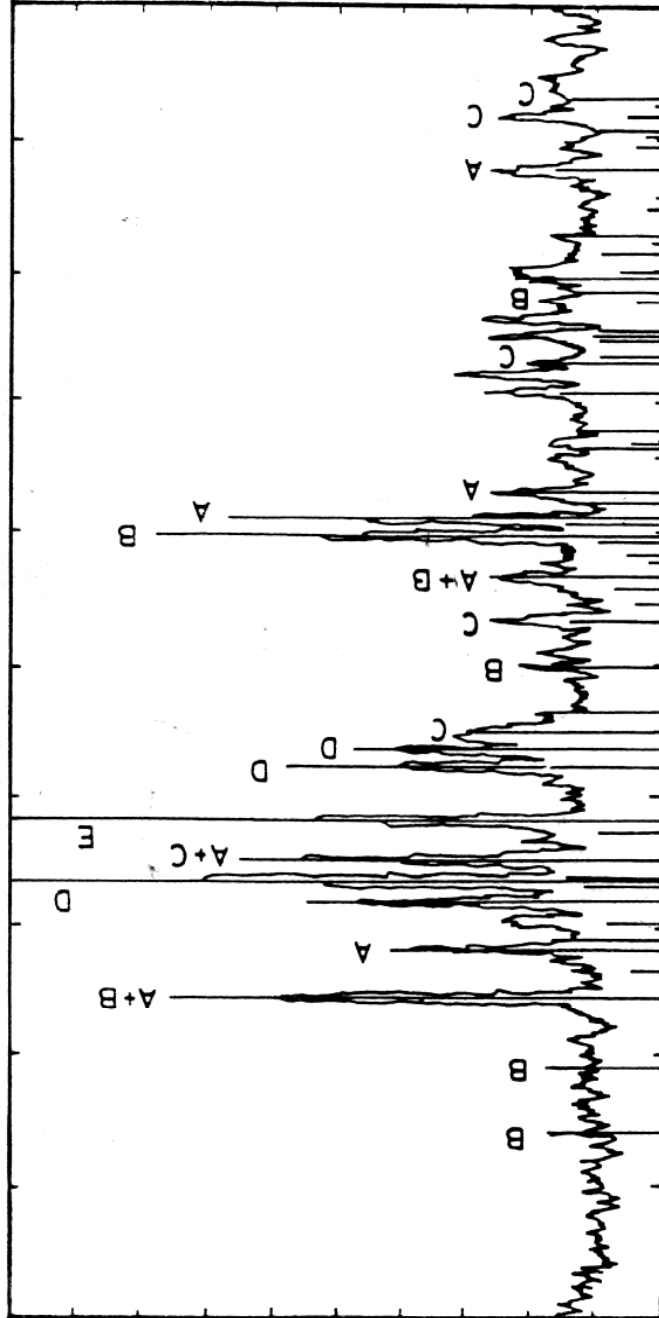
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel araştırmada kullanılan anod amuru Sarkuysan Elektrolitik Bakır Sanayi Ticaret A.Ő. firmasından temin edilmiştir. İyice harmanlanan katı, ince bir Şekilde serilerek laboratuvar ortamında yaklaşık 4 gün bekletilmiŐtir.

Anod amurunun analizi için volumetrik, gravimetrik ve AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) yöntemleri kullanılmıştır. Analiz sonuçları izelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Anod amurunun Kimyasal Analizi

BileŐen	Orijinal amur (20°C), (%)	Kavrulmuş amur (300°C), (%)	Bakırı Giderilmiş amur, (%)
Pb	22,7	21,48	29
Ag	1,42	1,86	2,054
Cu	14,44	15,12	0,33
Au	0,087	0,092	0,133
SO ₄ ⁻	18,41	21,29	28,7
SiO ₂	1,4	1,47	1,72
Ni	0,105	0,102	0,0302
Fe	0,11	0,132	0,16
Zn	0,44	0,52	0,275
Sn	10,77	11,02	15,95
Sb	16,97	14,76	17,16
As	0,61	0,79	0,93
Nem	4,01	2,26	0,7
Diğerleri (Se, Te, Bi vs)	8,528	9,104	2,8578



Şekil 3.1. Orijinal Anod Çamurunun X-Ray Difraktometre Analiz Sonucu

A : $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{SO}_4$

D : PbSO_4

B : SiO_2

E : Cu_2Se

C : $\text{Ag}_{0.93}\text{Cu}_{1.07}\text{S}$

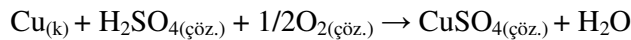
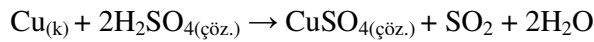
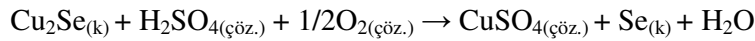
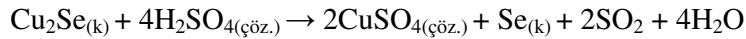
Orijinal anod çamurunun X-Ray difraktogramı ise Şekil 3.1'de görülmektedir. Denemelerde; Merck yapımı Na_2CO_3 ve %65'lik HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır.

3.2. Anod Çamurundan Bakır Giderme İşlemleri

Tabiatta genellikle cuprite, malachite, azurite, chalcopyrite ve bornite gibi mineraller halinde bulunan bakır, elektrik-elektronik sektöründen, inşaat sektörüne, taşıt üretiminden para ve jeton üretimine kadar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. En önemli bakır mineralleri sülfürler, oksitler ve karbonatlardır. Bakır; minerallerinden çoğunlukla ergitme, liçing ve elektroliz yöntemleri ile elde edilmektedir (Dönmez vd 1996).

Sanayide yaygın olarak kullanılan bakırın elektrolitik saflaştırılması esnasında elde edilen anod çamuru, teknolojik olarak değerli birçok elementi içermektedir. Bakır yönünden oldukça zengin olan anod çamurunun işlenebilirliği yüksektir. Anod çamurundaki bakırın bileşimi, blister bakırın karakteristiğine ve rafinasyon şartlarına bağlı olarak genellikle Cu, Cu_2Se , Cu_2Te , $\text{Cu}(\text{Te},\text{Se})_2$ ve CuAgSe halinde bulunmaktadır (Dönmez 1996).

Anod çamurunun oksijenli/oksijensiz ortamda H_2SO_4 çözeltilerinde çözüldürülme reaksiyonlarından bir kaçı aşağıda verilmiştir:



Optimizasyon ile Pb giderme deneylerine geçilmeden önce, ham anod çamurundaki bakırın giderimi yapıldı. Bu noktada öncelikle ham anod çamuru oksijen ortamında klasik bir kül fırınında kavurma işlemine tabi tutuldu. Kül fırını içerisine verilen O₂ gazı ile ham anod çamuru, 300°C’de, 2 saat boyunca kavruldu. Kavurmanın asıl amacı; sülfür, selenyum ve tellür gibi bileşikleri daha iyi çözünebilir oluşumlara dönüştürmektir.

Anod çamurundaki bakırın Taguchi yöntemi ile oksitleyici ortamda H₂SO₄ çözeltilerinde %99,67’sinin giderildiği (Dönmez 1996) parametreler ve optimum değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Anod Çamurundaki Bakır Gidermede Bulunan Parametrelerin Optimum Değerleri

Kavurma Sıcaklığı, (°C)	300
Reaksiyon Sıcaklığı, (°C)	70
Asit Konsantrasyonu, (% , ağırlıkça)	5.43
Katı-Sıvı Oranı, (g·g ⁻¹)	0.125
Karıştırma Hızı, (s ⁻¹)	47.12
Oksijen Debisi, (m ³ ·s ⁻¹)	1.24·10 ⁻⁶
Karıştırıcı Tipi	tek pedallı
Reaksiyon Süresi, (s)	1800

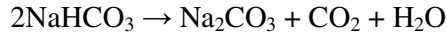
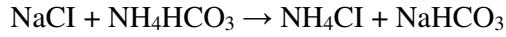
Kavrulmuş ham anod çamuru belirlenen optimum şartlarda içerisindeki bakırın giderilmesi için çözündürülme işlemine tabi tutulmuştur. Bakırı çözündürme deneyleri; karıştırmalı ortamda sisteme dışarıdan saf O₂ gazının verildiği geri soğutucu donanımlı 500 mL lik cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Liçing deneylerinde %5.43 lük H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. İşlem sonunda çözelti muhtevası süzülüş ve katı kurumaya bırakılmıştır. Bu işlem, optimizasyon çalışmasında gerekli olan katı miktarına ulaşılması amacıyla tekrar tekrar yapılmıştır. Elde edilen bakır giderilmiş, iyice

yıkanmış ve kurutulmuş katı homojen olarak harmanlandıktan sonra denemelerde kullanılmıştır.

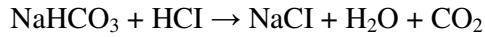
3.3. Na₂CO₃ ve Özellikleri

Tüm alkali metal tuzları arasında sodyum karbonat (Na₂CO₃), sanayi açısından kuşkusuz en önemlisidir. Bu bileşik, belirli deniz bitkilerinde ve bazı kayalarda mineral halinde bulunur. Yatakları Afrika ve Asya'dadır. Burada, karbonat çoğunlukla çift tuz halindeki bikarbonatla birliktedir (Na₂CO₃ - NaHCO₃ - 2H₂O)

Sanayi düzeyinde sodyum karbonat, en uygun bir yöntem olan Solvay metodu ile aşağıdaki önemli reaksiyonlar gereği üretilmektedir:



Bu şekilde üretilen sodyum karbonata Solvay sodası denir ve bu bileşik, birçok maddenin yapımında kullanılır. Özellikle bunlar arasında, sabun ve cam ön sırada bulunmaktadır. Bilinen sodyum tuzlarının bir başkası da, alçının pasta mayası olan bikarbonattır. Çok arı olduğu zaman, bikarbonat tıpta, midenin hidroklorik asidi ile zayıf bir baz olarak tepkimeye girerek fazla mide asidini gidermede kullanılır;

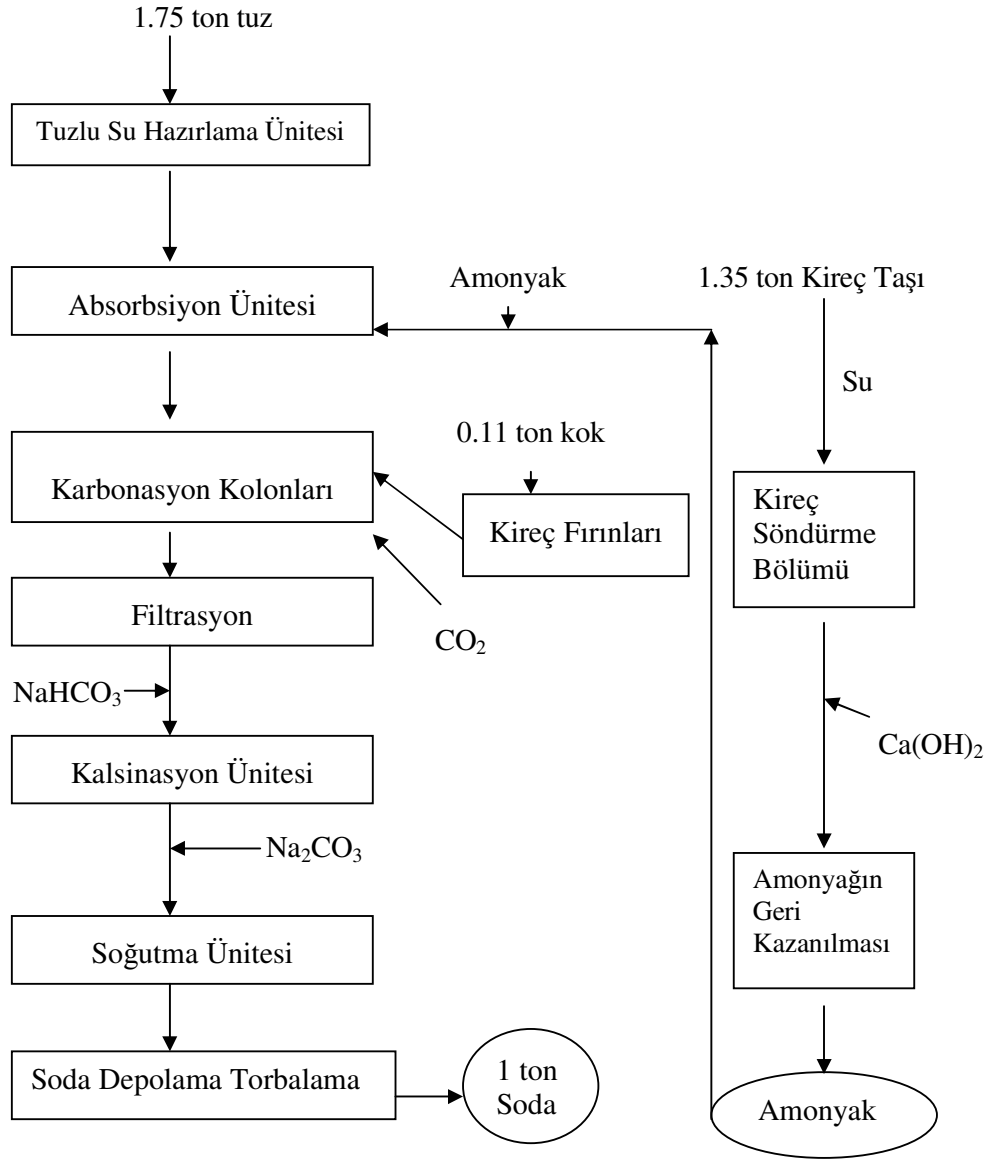


Suyla sodyum karbonattan yapılmış bir hamur, ikinci dereceden yanıkların ilk tedavisinde kullanılır. Karbonat iyonları kalsiyum ve magnezyum iyonlarını çöktüğünden, sodyum bikarbonat, çoğunlukla suyu yumuşatmada da kullanılır. Sodyum karbonatlar birçok maden suyunun bileşenlerindedir ve natron göllerinin ana tuz bileşenleri arasındadır.

Soda (sodyum karbonat) bugün en ekonomik yöntem olan Solvey yönteminde hammadde olarak doymuş tuz kireç taşı ve amonyak kullanılır. İmalat şu aşamalardan geçerek yapılmaktadır (Yavuz 1996):

- 1) Tuzlu Su Hazırlama,
- 2) Absorbsiyon,
- 3) Kireç ile muamele,
- 4) Karbonasyon ve Filtrasyon,
- 5) Kalsinasyon,
- 6) Destilasyon İşlemi

Nihai ürün olarak elde edilen soda (%58'lik) torbalanarak piyasaya arz edilir. Soda üretimine yönelik akım şeması Şekil 3.2'de verilmiştir (Yavuz 1996).



Şekil 3.2. Soda Üretimi Akış Şeması

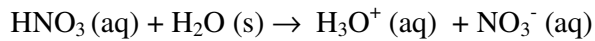
Sodyum karbonat içeren ve doğal olarak bulunabilen önemli soda mineralleri Çizelge 3.3'de verilmiştir (Akboğa ve Girgin 1987).

Çizelge 3.3. Doğal Olarak Bulunabilen Soda Mineralleri

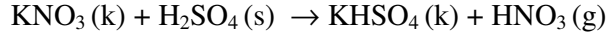
Mineral	Bileşim	Na ₂ CO ₃ (%)
Thermonatrite	Na ₂ CO ₃ . H ₂ O	85.5
Trona	Na ₂ CO ₃ . NaHCO ₃ . 2H ₂ O	70.4
Nahcolite	NaHCO ₃	63.1
Bradleyite	Na ₂ PO ₃ . MgCO ₃	42.7
Pirssonite	Na ₂ CO ₃ . CaCO ₃ . 2H ₂ O	43.8
Northupite	Na ₂ CO ₃ . NaCl . MgCO ₃	40.6
Tychite	2MgCO ₃ . 2Na ₂ CO ₃ . Na ₂ SO ₄	42.6
Natron	Na ₂ CO ₃ . 10H ₂ O	37.1
Dawsonite	Na ₂ Al(CO ₃) ₃ . 2Al(OH) ₃	25.9
Gaylussite	Na ₂ CO ₃ . CaCO ₃ . 5H ₂ O	35.8
Shortite	Na ₂ CO ₃ . 2CaCO ₃	34.8
Burkeite	Na ₂ CO ₃ . 2Na ₂ SO ₄	27.2
Hanksite	2Na ₂ CO ₃ . 9Na ₂ SO ₄ . KCl	13.6

3.4. Nitrik Asit (HNO₃) ve Özellikleri

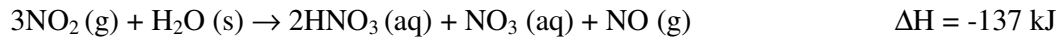
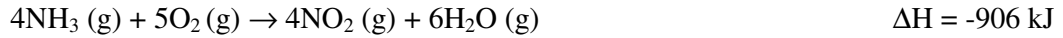
Nitrik asit, aralarında bakır ve gümüşün de bulunduğu birçok metal ile tepkimeye girebilir. Sıvı halde, renksiz, keskin kokulu, erime noktası ~ -32°C, buhar basıncı ~9.4 kPa (20°C) ve yoğunluğu 1.36 g.cm⁻³ (20°C)'dür. Nitrik asit (HNO₃) suda tamamen iyonlarına ayrılan kuvvetli bir asittir.



Asit çözeltilisi bazlarla tepkimeye girerek aşağıdaki gibi tuzlar oluşturur. Eskiden HNO₃, potasyum nitrat ve konsantre sülfürik asit karışımının ısıtılmasıyla elde edilirdi. Nitrik asit 1 atmosfer basınçta, 83°C'de kaynar. H₂SO₄ ise aynı basınçta 290°C'de kaynar. Bu nedenle nitrik asit tepkime kabından kolayca ayırt edilebilir.



HNO₃ hazırlamak için günümüzde kullanılan endüstriyel metod ise, 1902 yılında Alman kimyacı Wilhelm Ostwald tarafından bulundu (Wilhelm Ostwald katalizörler üzerinde yaptığı araştırmalarla 1909 'da Nobel Kimya ödülünü aldı). Ostwald işlemi olarak bilinen bu işlemde, (NH₄⁺) amonyumdan, platin katalizör eşliğinde azot monoksit üretilir. NO daha fazla oksijenle tepkimeye girerek azot dioksiti oluşturur. NO₂, suyla tepkimeye sokularak nitrik asit oluşturulur. Ayrıca oluşan NO ikinci adıma katılarak yeniden tepkimeye girer.



Nitrik asit, aralarında naylon ve poliüretanın da olduğu plastiklerin üretiminde kullanılır. En fazla kullanıldığı alan ise amonyum nitrat (NH₄NO₃) üretimidir. NH₄NO₃, bazı patlayıcı madde karışımlarında ve azotlu gübrelerde kullanılır (Anonim 2007).

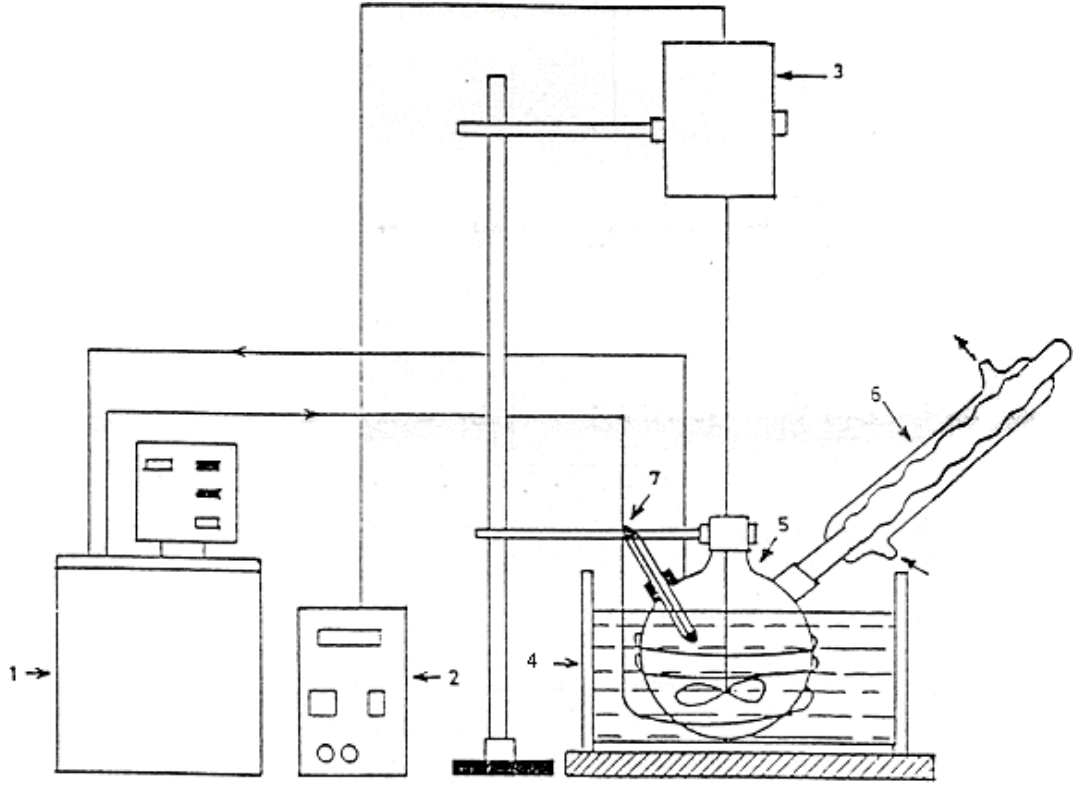
3.5. Pb Giderme İşlemleri

Bu çalışmada, önce orijinal anod çamurundaki bakırın oksijenli ortamda H_2SO_4 çözeltilerinde giderilmesi yapılmış olup daha sonra da bakırı giderilmiş anod çamurundaki kurşunun Na_2CO_3 ortamlarında $PbCO_3$ 'a dönüştürülmesinin optimum şartları incelenmiştir. Sonuçta, elde edilen katı seyreltik HNO_3 ile muamele edilerek kurşunun çözeltiliye alınması gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Kurşun Giderme İşleminin Yapıldığı Deney Düzeneği

Anod çamurundaki kurşunun uzaklaştırılmasına yönelik optimizasyon denemeleri, 500 mL'lik, üç boyunlu bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi, dijital bir mekanik karıştırıcı ile yapılmış olup, reaktör sıcaklığı, sabit sıcaklık sirkülatörü ile sabit tutulmuştur.

Deneylerde yüksek sıcaklıklarda buharlaşmaları önlemek maksadıyla bir soğutucu kullanılmıştır. Deneylerin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Uzaklaştırma İşlemlerinde Kullanılan Deney Sistemi

- | | | |
|-------------------------------|------------------|---------------|
| 1. Sabit sıcaklık sirkülatörü | 4. Su banyosu | 7. Termometre |
| 2. Kontrol cihazı | 5. Cam reaktör | |
| 3. Mekanik karıştırıcı | 6. Geri soğutucu | |

3.5.2. Kurşun Giderme İşleminin Yapılışı

Pb giderme denemeleri, kesikli olarak yapılmıştır. Reaksiyon kabına belirli konsantrasyonda 200 mL Na_2CO_3 çözeltisi konulmuş mekanik karıştırıcı ile belirli hızda karıştırılarak, sıcaklık sirkülatörü ile arzu edilen reaksiyon sıcaklığına ulaşması sağlanmıştır. Daha sonra reaktöre belirli oranda bakırı giderilmiş anod çamuru beslenerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda, işleme son verilmiştir.

Reaktör kalıntısı süzülüp, katının kurutulmasından sonra yaklaşık 75 mL, %20'lik HNO₃ ile muamele edilerek, katıdaki kurşunun tümü çözeltiliye alınmıştır. Uygun seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra, AAS ile çözeltiliye geçen Pb⁺² tayini yapılmış olup sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

3.5.3. Deneylerde Kullanılan Parametreler

Anod çamurundaki bakırın giderilmesi sonucu kalan katıdaki kurşunun Na₂CO₃ ile uzaklaştırılmasına yönelik etkin olan parametre ve seviyeleri, yapılan ön deneme çalışmalarından tespit edilmiş olup, Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Kurşunun Uzaklaştırılmasının Optimizasyonuna Ait Parametreler ve Seviyeleri

Parametre		Seviyeler		
		1	2	3
A	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	25	50	70
B	Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonu (M)	0.5	1	2
C	Katı-Sıvı Oranı (g.g ⁻¹)	0,2	0,1	0,05
D	Reaksiyon Süresi (s)	300	600	1200

Her biri 3 seviyeli olan 4 parametrenin etkilerini incelemek için L₉ (3⁴) deney planı seçilmiştir. Katıdaki kurşunun tamamının giderilmesi hedeflendiği için “daha büyük daha iyi” performans istatistiği esas alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Her bir parametre ve bu parametrelerin incelendiği reaksiyon şartları ve yapılan iki seri deneme sonucunda çözeltiliye geçen Pb^{+2} miktarı hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Optimizasyonda Kullanılan Parametreler ve Dönüşüm Kesri Değerleri

Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı, (°C)	Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonu (M)	Katı-Sıvı Oranı, (g.g ⁻¹)	Reaksiyon Süresi, (s)	Kurşunun Dönüşüm Kesri, (%)		
					1	2	Ort.
1	25	0.5	0.2	300	73.45	78.14	75.80
2	25	1	0.1	600	87.38	89.26	88.32
3	25	2	0.05	1200	91.58	92.84	92.21
4	50	0.5	0.1	1200	84.88	82.70	83.79
5	50	1	0.05	300	94.70	94.27	94.49
6	50	2	0.2	600	94.72	93.19	93.96
7	70	0.5	0.05	600	98.01	99.50	98.76
8	70	1	0.2	1200	85.96	82.74	84.35
9	70	2	0.1	300	88.30	89.01	88.66

Parametrelerin anod çamurundaki kurşunu çözmenin etkinlik değerlerini bulmak için Çizelge 4.1’deki değerler kullanılarak, aşağıdaki eşitlikler yardımıyla varyans analiz hesapları yapılmıştır.

$$SS_A = \frac{\sum(A_i)^2}{n} - M, \quad SS_B = \frac{\sum(B_i)^2}{n} - M \dots \dots \dots SS_H = \frac{\sum(H_i)^2}{n} - M \quad \text{ve} \quad M = \frac{T^2}{N}$$

Burada;

- A, B, ..., H : Her bir parametreyi;
 1, 2, : Her bir parametre seviyesini;
 n : Her bir seviyedeki deney sayısını;
 T : Tüm değerler toplamını;
 N : Toplam deney sayısını ifade etmektedir.

$$SS_{A,B} = \frac{\sum(A * B)_i^2}{m} - M - SS_A - SS_B \quad SS_T = \sum y^2_i - M$$

m : Her bir bileşik etki kombinasyonundaki deney sayısı

$$SS_{HATA} = SS_T - SS_A - SS_B - SS_C - \dots - SS_{A*B} - SS_{A*C}$$

$$MS_A = \frac{SS_A}{SD_A}, \quad MS_B = \frac{SS_B}{SD_B} \quad \text{vs.} \quad SD_{A*B} = SD_A * SD_B \quad SD_T = N - 1$$

$$SD_{HATA} = SD_T - \sum SD_i \quad MS_{HATA} = \frac{SS_{HATA}}{SD_{HATA}} \quad \text{ve} \quad F_A = \frac{MS_A}{MS_{HATA}}$$

SD : Serbestlik derecesi

SD_A: A parametresinin seviye sayısı – 1

Yapılan hesaplamalar sonucunda parametre etkinliği, hesap yoluyla bulunan F_i değerleri ile Ek 1 ve Ek 2’de verilen F_{Tablo} değerlerinin karşılaştırılmasıyla tespit edilir. Eğer F_{Hesap} > F_{Tablo, Teorik} ise parametre etkindir. Aksi halde parametre etkin değildir.

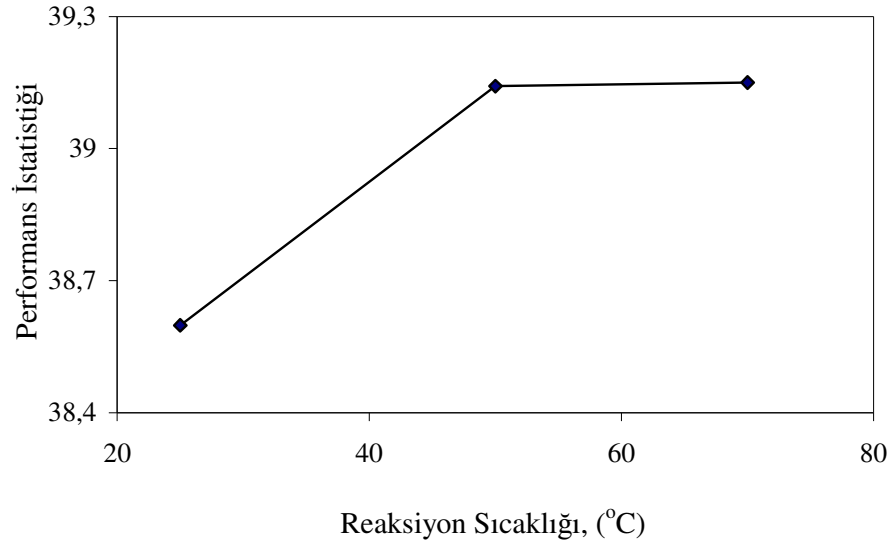
Pb'un giderilme optimizasyonu değerlerini bulabilmek için Çizelge 4.1'deki değerler kullanılmıştır. Ayrıca optimizasyon eşitlikleri kullanılarak parametrelerin etkinlik değerleri hesaplanmıştır.

Parametrelerin etkinlik durumlarını belirleyen varyans analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

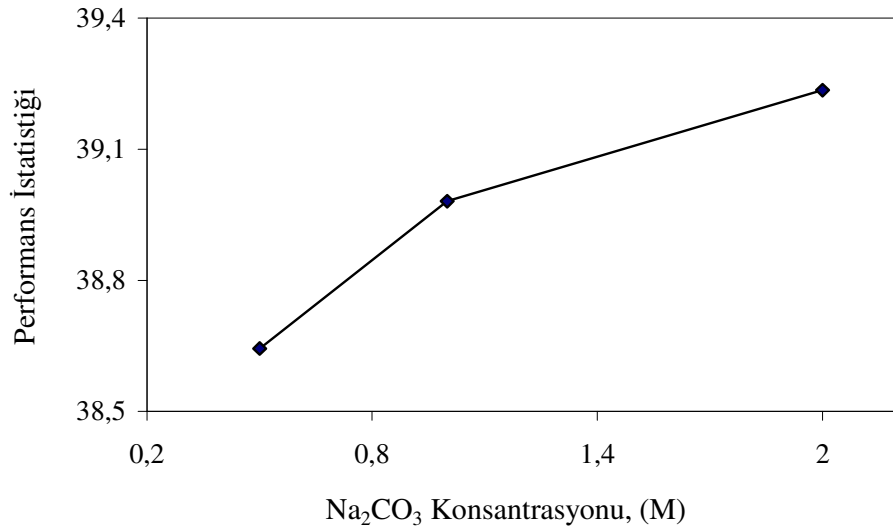
Çizelge 4.2. Parametrelerin Etkinliğine Dair Yapılan Varyans Analiz Sonuçları

Parametre	Serbestlik Derecesi (SD)	Kareler Toplamı (SS _i)	Kareler Ortalaması (MS _i)	F	Etkinlik Oranı (%)
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	2	0,56875	0,28437	1,07736	1,05
Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonu (M)	2	0,52791	0,26395	-	-
Katı-Sıvı Oranı (g.g ⁻¹)	2	1,77908	0,88954	3,37011	32,29
Reaksiyon Süresi (s)	2	0,99854	0,49927	1,89153	12,15
Hata	2	0,52791	0,26395	-	54,5
Toplam	8	3,87429	0,48429	-	100

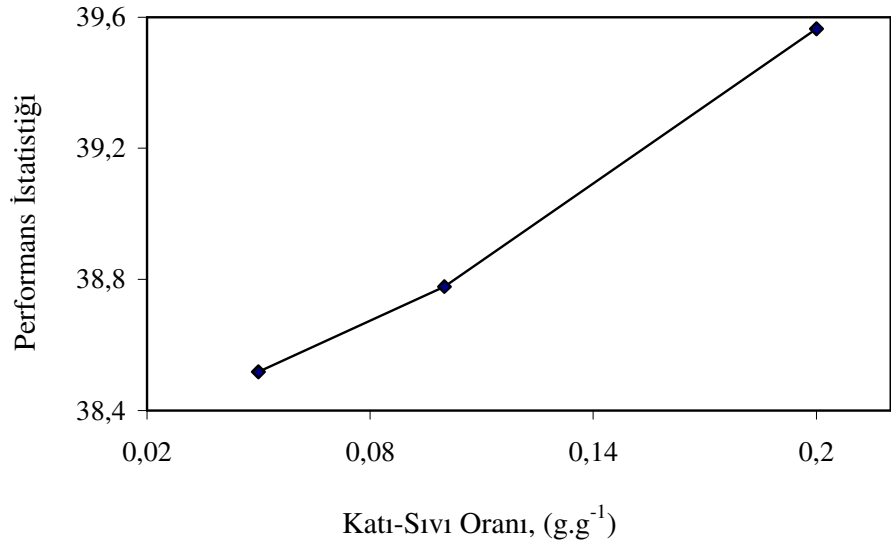
Her bir parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkinlikleri ise şekil 4.1-4.4'de gösterilmiştir.



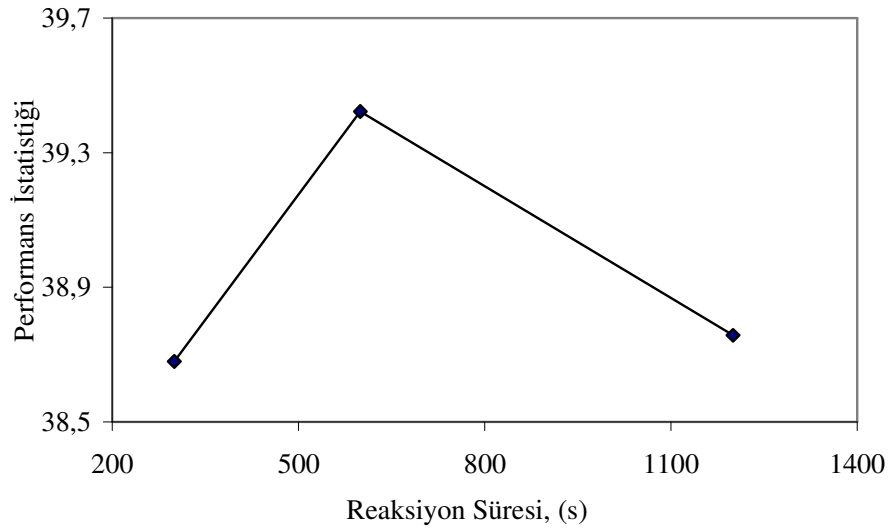
Şekil 4.1. Kurşunun Giderilmesi Üzerine Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi



Şekil 4.2. Kurşunun Giderilmesi Üzerine Na₂CO₃ Konsantrasyonunun Etkisi



Şekil 4.3. Kurşunun Giderilmesi Üzerine Katı-Sıvı Oranının Etkisi



Şekil 4.4. Kurşunun Giderilmesi Üzerine Reaksiyon Süresinin Etkisi

4.1. Pb Giderme Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bakırı giderilmiş anod çamurundaki kurşunun, Na_2CO_3 ile sulu ortamda giderilmesi üzerine reaksiyon sıcaklığı, Na_2CO_3 konsantrasyonu, katı-sıvı oranı ve reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir.

4.1.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının, kurşunun giderilmesi üzerine etkisi 25°C , 50°C ve 70°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Şekil 4.1'e bakıldığında, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla, dönüşüm hızının önce hızlı bir şekilde, sonra yavaş olarak arttığı gözlenmiştir.

Sıcaklığın artmasıyla taneciklerin kinetik enerjisi artmaktadır. Dolayısıyla birim zamandaki çarpışma sayısı da artmaktadır. Fakat 25°C - 50°C arası iyi bir dönüşüm elde edilirken, 70°C 'den sonra hissedilmeyecek kadar az bir dönüşüm gerçekleşmiştir.

4.1.2. Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Etkisi

Na_2CO_3 konsantrasyonunun kurşunun giderilmesi üzerine etkisi, 0.5 M, 1 M ve 2 M konsantrasyonlarında incelenmiştir. Şekil 4.2'ye bakıldığında, reaktif konsantrasyonunun artmasıyla dönüşüm hızının arttığı görülmektedir.

Na_2CO_3 konsantrasyonunun artmasıyla, bakırı giderilmiş anod çamuru ile Na_2CO_3 çözeltisinin teması artacak ve dönüşüm de artacaktır.

4.1.3. Katı-Sıvı Oranının Etkisi

Katı-sıvı oranının kurşunun giderilmesi üzerine etkisi, 0.2, 0.1 ve 0.05 oranlarında incelenmiştir. Şekil 4.3'e bakıldığında, katı-sıvı oranı azaldıkça dönüşümün arttığı görülmektedir.

Yine Şekil 4.3'e bakıldığında, katı-sıvı oranının artmasıyla, katı, sıvı içerisinde daha fazla yer kaplayacağından, bakırı giderilmiş anod çamurunun bir kısmı reaksiyona girmeden reaksiyon süresinin sona erdiği ve PbSO₄'ın, PbCO₃'a dönüşümünün azaldığı görülmektedir.

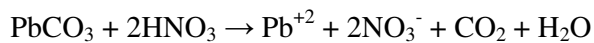
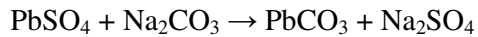
4.1.4. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Kurşunun giderilmesi üzerine reaksiyon süresinin etkisi 300, 600 ve 1200 s sürelerde incelenmiştir. Şekil 4.4'e bakıldığında, 300-600 s arası dönüşümün arttığı fakat 600-1200 s arası dönüşümün azaldığı görülmektedir.

Reaktörde oluşan kurşun karbonat, belirli bir süre sonra kurşun sülfatın etrafını kaplayarak, kurşun sülfatın, kurşun karbonata dönüşümünü engellemektedir. Bu da zamanla dönüşümü yavaşlatmaktadır.

4.1.5. Pb Giderme Reaksiyonları

Anod çamurundaki kurşunun sulu ortamda Na₂CO₃ ile ve sonrasında oluşan PbCO₃'ın asit ile olan başlıca tepkimeleri aşağıda verilmiştir.



4.2. Kurşunun Giderilmesinin Optimizasyonu

Varyans analiz sonuçları ve grafikler incelendiğinde kurşunun maksimum uzaklaştırılmasını veren parametre değerleri A₂, B₃, C₃ ve D₂ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.3.).

Çizelge 4.3. Optimum Parametre Değerlerinin Belirlenmesi

Parametre	Seviye	Kurşunun Dönüşüm Kesri, (X)	Seçim
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	25	85.44	A ₂
	50	90.74	
	70	91.00	
Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonu (M)	0.5	86.11	B ₃
	1	89.05	
	2	91.61	
Katı-Sıvı Oranı (g.g ⁻¹)	0,2	84.70	C ₃
	0.1	86.92	
	0.05	95.15	
Reaksiyon Süresi (s)	300	86.31	D ₂
	600	93.68	
	1200	86.78	

Sonuç olarak kurşun giderilmesine yönelik optimum proses şartları aşağıdaki şekilde belirlenmiştir (tüm denemeler 600 devir/dak karıştırma hızında yapılmıştır):

Reaksiyon Sıcaklığı (°C) : 50
Na₂CO₃ Konsantrasyonu (M) : 2
Katı-Sıvı Oranı (g.g⁻¹) : 0.05
Reaksiyon Süresi (s) : 600

Verilen optimum şartlarda, tahmini kurşun giderim miktarının %94,87-%100,00 aralığında gerçekleşmesi beklenmektedir. Belirlenen optimum çalışma şartları altında farklı zamanlarda yapılan 2 adet doğrulama deneyinde, kurşun giderim miktarı %96,75 ve %97,55 olarak bulunmuştur. Doğrulama deneylerinde elde edilen ortalama %97,15 kurşun giderim miktarı, güven aralığı içinde olduğundan deney sonuçlarının ve başlangıçta yapılan varsayımların tutarlı olduğu söylenebilir.

5. SONUÇ

Çok farklı bileşime sahip olan anod çamuru, başta altın ve platin olmak üzere oldukça kıymetli metallerin yanı sıra Ag, Se, Te v.b. birçok elementi de içermektedir. İçerisinde bulunan birçok önemli oluşumların kazanılması/değerlendirilmesi oldukça önem arz etmesi nedeniyle anod çamurları konusu uluslararası düzeyde bir ok farklı yaklaşımlara konu olmuştur.

Mevcut araştırmada, anod çamurunda önemli bir yer işgal eden kurşunun giderilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, kurşunun giderilmesinde; kolay bulunabilmesi, çevresel açıdan uygun bir kimyasal olması gibi birçok özellikleri yönünden reaktif olarak sodyum karbonat kullanılmıştır.

Çalışma, esas itibariyle üç ana basamaktan meydana gelmektedir. Birinci aşamada, ham anod çamurundaki bakır literatürde belirlenmiş olan optimum şartlara göre giderilmiştir. Bu aşamada, ilk önce anod çamuru 300°C sıcaklığında 2 saat süre ile kül fırınında kavrulmuş ve Taguchi yöntemine göre bakırın hemen hepsinin giderildiği optimum şartlarda (kavurma sıcaklığı 300°C, reaksiyon sıcaklığı 70°C, asit konsantrasyonu %5.43, katı-sıvı oranı 0.125, karıştırma hızı 47.12 s⁻¹, oksijen debisi 1.24·10⁻⁶ m³·s⁻¹ ve reaksiyon süresi 1800 s) çözündürme işlemi yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, bakırı giderilmiş çamurdaki kurşun sülfat, sodyum karbonat çözeltileri ile kurşun karbonata dönüştürülerek, optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Üçüncü aşamada, anod çamuru içerisinde kurşun karbonat halinde bulunan kurşun, seyreltik nitrik asitle çözündürülerek çözeltiliye alınmıştır. Ancak bu aşamada, kurşun karbonatın çözündürülmesinin şartlarına yönelik geniş çaplı bir araştırma yapılmamıştır.

Anod çamurlarında prostenen prosesine göre değişebilir olmasına karşın önemli miktarda kurşun bulunmaktadır (Habashi 1982; Perry 1984). Hem kurşunun ekonomik bir değer olması hem de katıda bulunan diğer kıymetli minerallerin daha kolay kazanılabilmesi açısından, kurşunun giderilmesi önemli görülmüştür.

Çalışmanın ana basamağı olan katı içerisindeki kurşun sülfatın, daha rahat giderilebilir bir form olan kurşun karbonata dönüştürülmesi prosesinde optimum şartlar yine Taguchi yöntemine göre belirlenmiş olup aşağıda verilmiştir:

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	:	50
Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonu (M)	:	2
Katı-Sıvı Oranı (g.g ⁻¹)	:	0.05
Reaksiyon Süresi (s)	:	600

Verilen optimum şartlarda, tahmini kurşun giderim miktarının %94,87-%100,00 aralığında olduğu görülmektedir. İncelenen parametreler içerisinde en etkin parametrenin katı-sıvı oranı ve de reaksiyon süresi olduğu gözlenmiştir

Sonuç olarak, bakırın elektrolitik olarak elde edildiği üretim tesislerinde anod çamurunun uygun bir şekilde işlenerek, çamur içerisindeki PbSO₄'ın PbCO₃'a dönüştürülerek giderilebileceği kanaatindeyiz. Ayrıca, elde edilen kurşun karbonatın, uygun bir inorganik/organik reaktifle hangi şartlarda çözeltilmeye alınabileceği ayrı bir ilave konu olarak düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- Acarkan, N., 1984. Bolkardağ Altın, Gümüş, Kurşun, Çinko Cevherlerinin Değerlendirme Olanaklarının Araştırılması. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Doktora Tezi.
- Akboğa, S., Girgin, İ., 1987. Doğal Kaynaklardan Sodyum Karbonat Üretimi Yöntemleri. Volume XXVI, Sayı 1
- Amer, A.M., 2003. Processing of Copper Anodic-Slimes For Extraction of Valuable Metals. Waste Management, 23 (2003), 763-770.
- Anonim, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT:2628-ÖİK:639, Ankara 2001.
- Anonim, 2007. Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi. http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=6&so ru_id=316
- Arai, K., Sanuki, S., Minami, N., Sunada, S., 1989. Silver Recovery From The Oxidative Leaching Residue of Copper Anode Slime. Mat. Trans. JIM, 30 (3), 165-174.
- Chen, T.T., Dutrizac, J.E., 1991. Mineralogical Characterization of Anode Slime: Part7, Copper Anodes and Anodes Slimes from The Chuquicamata Division of Codelco- Chile, Can. Met. Q.. 30 (2), 95-106.
- Çelik, C., 1996. Tasarımda Yönlendirilmiş Deney Teknikleri. Endüstri Mühendisliği, Cilt 7, Sayı 6, 14-20.
- Demir, F., 2003. Manyezitin Kalsinasyon Kinetiği ve Sitrik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlüğü. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Doktora Tezi.
- Dönmez, B., 1996. Anod Çamurundaki Bakır ile Altının Çözündürülmesinin Optimizasyonu ve Altının Kazanılması. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum-1996.
- Dönmez, B., Çelik, C., Çolak, S., Yartaşı, A., 1996. Anod Çamurundaki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltilerinde Çözündürülmesinin Optimizasyonu. UKMK-2 Bildiri Kitabı, 1. Cilt, İTÜ, İstanbul.
- Dönmez, B., Ekinci, Z., Çelik, C., Çolak, S., 1998. Bakır Giderilmiş anod Çamurundaki Altının Sulu Ortamda Klorlanması Optimizasyonu. UKMK-3 Bildiri Kitabı, 2. Cilt, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Dönmez, B., Çelik, C., Çolak, S., 2001. Behavior of Nickel During Dissolution of Copper From Anode Slime. Energy Education Science and Ttechnology, 8 (1):7-16.
- Fernandez, M.A., Segarra, M., Espiell, F., 1996. Selective Leaching of Arsenic and Antimon Contained in The Anode Slimes from Copper Refining. Hydrometallurgy, Volume 41, Pages 255-267.
- Gong, Y., Dutrizac, J.E., Chen, T.T., 1991. The Conversion of Lead Sulphate to Lead Carbonate In Sodium Carbonate Media. Hydrometallurgy, 28 (1992), 399-421.
- Gong, Y., Dutrizac, J.E., Chen, T.T., 1992. The Reaction of Anglesite (PbSO₄) Crystals with Sodium Carbonate Solutions. Hydrometallurgy, 31 (1992), 175-199.
- Habashi, E., 1982. Hydrometallurgy, Chem. And Eng. News, 60(8), 46-58.

- Hofmann, J.E., 1990. The Wet Chlorination of Electrolytic Refinery Slimes. *Min. Met. and Mat. Soc. J.*, 42 (89), 50-54.
- Kackar, R., 1985. Off-Line Quality Control, Parameter Design and Taguchi Methods, *Journal of Quality Technology*, 17, 176-209.
- Perry, R.H., 1984. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. Mcgraw-Hill, Inc., New York, (Sixth Ed.)Chap. B-13.
- Petkova, E.N., 1994. Hypothesis About The Orijin of Copper Electrorefining Slimes. *Hydrometallurgy*, 34, 342-358.
- Phadke, M.S., 1989. *Quality Engineering Using Robust Design*. Prentice Hall, New Jersey.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K., Swarnkar, S.R., 2000. Hydrometallurgical Processing of Lead-Bearing Materials for The Recovery of Lead and Silver as Lead Concentrate and Lead Metal. *Hydrometallurgy*, 58 (2000), 103-116.
- Ross, P.J., 1987. *Taguchi Techniques for Quality Engineering*. Mcgraw-Hill, New York, p 38-205.
- Sanuki, S., Minami, N., Arai, K., İzaki, T., Majima, H., 1990. Oxidative Leaching Behavior of Copper Anode Slime in a Nitric Acid Solution Containing Sodium Chloride. *J. Jap. Inst. Met.*, 54 (4), 442-447.
- Sayılı, İ.S., 2005. *Maden Jeolojisi Ders Notları. II. Bölüm, Jeofizik Öğrencileri İçin*, 2005.
- Sinadinović, D., Kamberović, Ž., Šutić, A., 1997. Leaching Kinetics of Lead from Lead (II) Sulphate in Aqueous Calcium Chloride and Magnesium Chloride Solutions. *Hydrometallurgy*, 47 (1997), 137-147.
- Tan, K.G., Bedard, P.L., 1989. Ammonia Leach Process for The Treatment of Copper Refinery Anode Slimes Containing High Lead and Low Nickel. *Can. Met. Q.*, 28 (3), 189-210.
- Tsukahara, I., Tanaka, M., 1980. Determination of gold in silver, copper, lead, selenium and anode slime by atomic-absorption spectrometry. *Talanta*, 27, 655-658.
- Yavuz, O.K., 1996. T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, Sanayi Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, Soda Üretim Tesisi Sanayi Profili. Revize Eden Kimya Mühendisi, Ankara 1996.

EKLER

EK 1. %99 Güven Düzeyinde Etkinlik Değer Tablosu

Payın Serbestlik Derecesi, (γ_1) $F_{0.01}(\gamma_1, \gamma_2)$

$\gamma_1 \backslash \gamma_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	4,002	4,999,5	5,403	5,625	5,764	5,859	5,928	5,982	6,022	6,056	6,06	6,057	6,209	6,235	6,261	6,287	6,313	6,339	6,366
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40	99,42	99,43	99,45	99,46	99,47	99,48	99,49	99,49	99,50
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23	27,06	26,87	26,69	26,50	26,30	26,11	26,02	26,02	26,13
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,96	14,84	14,66	14,55	14,37	14,20	14,02	13,93	13,84	13,75	13,65	13,56	13,40
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89	9,72	9,55	9,47	9,38	9,29	9,20	9,11	9,02
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,56	7,40	7,31	7,23	7,11	7,06	6,97	6,88
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,31	6,16	6,07	5,99	5,91	5,82	5,74	5,65
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,52	5,36	5,28	5,20	5,12	5,03	4,95	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,04	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11	4,96	4,81	4,73	4,65	4,57	4,48	4,40	4,31
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,56	4,41	4,33	4,25	4,17	4,08	4,00	3,91
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54	4,40	4,25	4,10	4,02	3,94	3,86	3,78	3,69	3,60
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16	4,01	3,86	3,78	3,70	3,62	3,54	3,45	3,36
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10	3,96	3,82	3,66	3,59	3,51	3,43	3,34	3,25	3,17
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,80	3,66	3,51	3,43	3,35	3,27	3,18	3,09	3,00
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,67	3,52	3,37	3,29	3,21	3,13	3,05	2,96	2,87
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69	3,55	3,41	3,26	3,18	3,10	3,02	2,93	2,84	2,75
17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59	3,45	3,31	3,16	3,08	3,00	2,92	2,83	2,75	2,65
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51	3,37	3,23	3,08	3,00	2,92	2,84	2,75	2,66	2,57
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43	3,30	3,15	3,00	2,92	2,84	2,76	2,67	2,58	2,49
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37	3,23	3,09	2,94	2,86	2,78	2,69	2,61	2,52	2,42
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31	3,17	3,03	2,88	2,80	2,72	2,64	2,55	2,46	2,36
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26	3,12	2,98	2,83	2,75	2,67	2,58	2,50	2,41	2,31
23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21	3,07	2,93	2,78	2,70	2,62	2,54	2,45	2,35	2,26
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17	3,03	2,89	2,74	2,66	2,58	2,49	2,40	2,31	2,21
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,85	3,63	3,46	3,32	3,22	3,13	2,99	2,85	2,70	2,62	2,54	2,45	2,36	2,27	2,17
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09	2,96	2,81	2,66	2,58	2,50	2,42	2,33	2,23	2,13
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56	3,39	3,26	3,15	3,06	2,93	2,78	2,63	2,55	2,47	2,38	2,29	2,20	2,10
28	7,64	5,46	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03	2,90	2,75	2,60	2,52	2,44	2,35	2,26	2,17	2,06
29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,33	3,20	3,08	3,00	2,87	2,73	2,57	2,49	2,41	2,33	2,23	2,14	2,03
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98	2,84	2,70	2,55	2,47	2,39	2,30	2,21	2,11	2,01
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80	2,66	2,52	2,37	2,29	2,20	2,11	2,02	1,92	1,80
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63	2,50	2,35	2,20	2,12	2,03	1,94	1,84	1,73	1,60
120	6,85	4,79	3,95	3,48	3,17	2,96	2,79	2,66	2,56	2,47	2,34	2,19	2,03	1,95	1,86	1,76	1,66	1,55	1,38
∞	6,63	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80	2,64	2,51	2,41	2,32	2,18	2,04	1,88	1,79	1,70	1,59	1,47	1,32	1,00

Paydının Serbestlik Derecesi, (γ_2)

EK 2. %95 Güven Düzeyinde Etkinlik Değer Tablosu

		Payın Serbestlik Derecesi, (y_1)															Payın Serbestlik Derecesi, (y_2)			
$y_1 \backslash y_2$		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,99	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39	1,39
120	3,92	3,07	2,63	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,10	1,10

Paydının Serbestlik Derecesi, (y_2)

ÖZGEÇMİŞ

5 Ağustos 1982 tarihinde Samsun'da dünyaya geldi. İlkokulu Kıbrıs'ta, ortaokulu ve liseyi Nevşehir'de, üniversiteyi ise Erzurum Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde tamamladı. 1 Aralık 2006 tarihinde Erzincan Şeker Fabrikasına Kimya Mühendisi olarak atandı. Halen bu fabrikada Kimya Mühendisi olarak çalışmakta ve Atatürk Üniversitesi'nde, lisansüstü eğitimine devam etmektedir.