

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİMİTSONİT (ZnCO_3)' TEN ÇİNKO NİTRAT ÜRETİMİNİN
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Melike ÜNAL

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Fizikokimya

MANİSA 2014

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİMİTSONİT (ZnCO_3)' TEN ÇİNKO NİTRAT ÜRETİMİNİN
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Melike ÜNAL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Ocak 2014

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Ocak 2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yüksel ABALI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Yrd. Doç. Dr. Kamil ŞİRİN

MANİSA 2014

İÇİNDEKİLER

SEMBOL LİSTESİ	III
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	V
KISALTMALAR LİSTESİ	VI
TEŞEKKÜR	VII
ÖZET	VIII
ABSTRACT	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Çinko	4
1.2. Çinko Mineralleri	8
1.3. Nitrik Asit ve Özellikleri	16
1.4. Çinko Nitrat	17
1.5. Simitsonit($ZnCO_3$) ile İlgili Literatür Özetleri	18
2. ÇALIŞMANIN AMACI	20
3. DENEY TASARIMI VE TAGUCHİ METODU	21
3.1. Deney Tasarımı	21
3.1.1. Deney Tasarımının Tarihçesi	23
3.1.2. Deney Tasarımında Uygulanması Gereken Basamaklar	24
3.1.3. Deney Tasarım Metodolojisi	25
3.2. Taguchi Metodu	27
3.2.1. Taguchi Metodunun Gelişimi	28
3.2.2. Taguchi Metodunun Felsefesi	29
3.2.3. Taguchi' nin Kayıp Fonksiyonu	29
3.2.4. Performans Karakteristiği	31
3.2.5. Performans İstatistiği	32
3.2.6. Deney Tasarımında Taguchi Yaklaşımı	33
3.2.7. Taguchi' nin Kalite Kontrol Sistemi	34
3.2.8. Taguchi Metodunun Deney Tasarımı Aşamaları	37
3.2.9. Taguchi Metoduyla İlgili Literatür Özetleri	46
4. MATERYAL VE METOT	49
4.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	49
4.2. Kullanılan Kimyasallar	49
4.3. Kullanılan Cihazlar	49

4.4. Çözünme Deneylerinin Yapılışı	49
4.5. Çözeltiliye Geçen Zn^{+2} nin Analitik Yöntemlerle Tayini.....	50
4.6. Metot	55
4.6.1. Problemin belirlenmesi	55
4.6.2. Performans karakteristiğinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi.....	55
4.6.3. Performans karakteristiğini etkileyen parametrelerin ve seviyelerinin belirlenmesi	55
4.6.4. Faktörlerin kontrol edilebilen - kontrol edilemeyen faktörler olarak ayrılması	56
4.6.5. Uygun ortogonal dizinin seçilmesi ve faktörlerin bu dizinlere atanması.....	56
4.6.6. Performans istatistiğinin belirlenmesi.....	57
4.6.7. Deneylerin yapılması, tekrar edilmesi ve sonuçların kaydedilmesi.....	58
4.6.8. Verilerin analizi	59
4.6.9. Deney sonuçlarının yorumlanması	66
4.6.10. Doğrulama deneylerinin yapılması.....	68
4.7. Çinko Nitrat Üretimi	69
5. SONUÇ	73
6. KAYNAKLAR.....	79
7. EK 1	83
ÖZGEÇMİŞ	84

SEMBOL LİSTESİ

Zn	: Çinko
Pb	: Kurşun
Fe	: Demir
°C	: Santigrat Derece
g	: Gram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
%	: Yüzde
rpm	: Dakikadaki dönüş hızı
μm	: Mikrometre, Mikron
ppm	: Milyonda Bir Kısım
M	: Molarite
mV	: Milivolt
L	: Ortogonal dizi
T	: Nominal ya da hedef değeri
y	: Değişkenin ölçülen gerçek değeri
k	: Sapmayı para birimine çeviren bir katsayı
V_T	: Dizinin toplam serbestlik derecesi
$V_{A \times B}$	: A ile B interaksiyonunun serbestlik derecesi
V_A	: A faktörünün serbestlik derecesi
K_A	: A faktörünün kademe sayısı
N	: Dizinin toplam veri sayısı
d	: Toplam deney sayısı
a	: Faktörlerin düzey sayısı
k	: Faktör sayısı
y	: Performans karakteristiği değeri
y_i	: Performans karakteristiği <i>i</i> . Değeri
s^2	: Varyans
n	: Deney sayısı
T	: Tüm gözlemlerin toplamı
A_i	: A_i seviyesindeki gözlemlerin toplamı
n_{A_i}	: A_i seviyesi altındaki gözlem sayısı
c	: Etkileşim faktörlerinin kombinasyon sayısı
$(A \times B)_i$	: A ve B faktörlerinin <i>i</i> . koşulu altındaki verilerin toplamı
Sd_T	: Toplam serbestlik derecesi
Sd_A	: A faktörünün serbestlik derecesi
$Sd_{A \times B}$	: AxB faktörünün serbestlik derecesi
Sd_e	: Hata serbestlik derecesi
F_{tablo}	: f_{α, v_1, v_2}
α	: Anlamlılık düzeyi
v_1	: Faktörün serbestlik derecesi
v_e	: Hata serbestlik derecesi
KT_A	: A faktörüne göre kareler toplamının beklenen değeri
V_e	: Hata varyansı
V_A'	: A faktörüne ait beklenen varyans
c	: μ bulunurken kullanılan tüm faktörlerin toplam serbestlik derecesi
r	: Yapılan doğrulama deneyi sayısı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Dünya çinko rezervleri	5
Şekil 1.2 Simitsonitin kristal yapısı [15]	11
Şekil 1.3 Bakır simitsonit [17]	12
Şekil 1.4 Kadminyum simitsonit[17]	12
Şekil 1.5 Çeşitli simitsonit şekilleri-1 [17]	13
Şekil 1.6 Çeşitli simitsonit şekilleri-2 [17]	14
Şekil 1.7 Türkiye' deki Zn-Pb yatakları	15
Şekil 1.8 Hakkari yöresinde simitsonitin bulunduğu yerler	16
Şekil 1.9 Çinko nitrat [20]	18
Şekil 3.1 Bir sistem veya sürecin genel deney gösterimi	23
Şekil 3.2 Klasik metodoloji ile yapılan deney tasarımı ve ölçümü	25
Şekil 3.3 Taguchi kayıp fonksiyonu	30
Şekil 3.4 Taguchi' nin kalite sistemi	34
Şekil 3.5 Tasarımın üç aşaması [52]	35
Şekil 3.6 Parametre tasarımı akış şeması [52]	36
Şekil 4.1 Deney düzeneği	50
Şekil 4.2 Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)	52
Şekil 4.3 Civa damlalı elektrot ve hücreler [66]	54
Şekil 4.4 S/N oranına göre sonuç grafiği (AAS sonuçlarına göre)	61
Şekil 4.5 Ortalamalar için sonuç grafiği (AAS sonuçlarına göre)	61
Şekil 4.6 Standart sapma için sonuç grafiği (AAS sonuçlarına göre)	62
Şekil 4.7 S/N oranına göre sonuç grafiği (Voltammetri sonuçlarına göre)	64
Şekil 4.8 Ortalamalar için sonuç grafiği (Voltammetri sonuçlarına göre)	64
Şekil 4.9 Standart sapma için sonuç grafiği (Voltammetri sonuçlarına göre)	65
Şekil 4.10 Çinkonun saflaştırılması	69
Şekil 4.11 ZnS XRD analiz sonucu	70
Şekil 4.12 Çinko hidroksit ve çinko nitrat eldesi	70
Şekil 4.13 Saflaştırma sonucu elde edilen Zn(OH) ₂	71
Şekil 4.14 Zn(OH) ₂ XRD analiz sonucu	71
Şekil 4.15 Üretimi gerçekleşen çinko nitrat	72
Şekil 4.16 Üretimi gerçekleşen çinko nitratın XRD analiz sonucu	72
Şekil 5.1 XRD analiz sonucu	74
Şekil 5.2 Deneydeki AAS kalibrasyon grafiği	76
Şekil 5.3 Deneydeki voltammetri kalibrasyon grafiği	76

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Türkiye'nin maden rezervleri	2
Tablo 1.2 Çinko rezerv ve baz rezervleri bakımından önemli bazı ülkeler	5
Tablo 1.3 Çinko mineralleri	9
Tablo 3.1 Seviyeli 3 faktörlü tam faktöriyel deney tasarım tablosu	26
Tablo 3.2 Taguchi ile tam faktöriyel tasarım deney sayısı bakımından arasındaki fark [41].....	28
Tablo 3.3 Taguchi ortogonal dizi seçim tablosu [32]	39
Tablo 4.1 Parametreler ve her bir parametreye karşılık gelen seviyeler	56
Tablo 4.2 Toplam serbestlik derecesi.....	56
Tablo 4.3 Deneyde kullanılan L25 (5^5) ortogonal dizi.....	57
Tablo 4.4 AAS analizi sonucu elde edilen ortalama ve S/N değerleri	58
Tablo 4.5 Voltammetri analizi sonucu elde edilen ortalama ve S/N değerleri	59
Tablo 4.6 Minitab program çıktısı (AAS sonuçlarına göre).....	60
Tablo 4.7 Minitab sonuçlarına göre özetlenmiş veri analizi (AAS sonuçlarına göre)	62
Tablo 4.8 S/N oranına göre hesaplanan en iyi faktör-seviye kombinasyonu	62
Tablo 4.9 Minitab program çıktısı (Voltammetri sonuçlarına göre)	63
Tablo 4.10 Minitab sonuçlarına göre özetlenmiş veri analizi (Voltammetri sonuçlarına göre) ...	65
Tablo 4.11 AAS göre Anova analizi.....	66
Tablo 4.12 AAS göre Anova tablosu	66
Tablo 4.13 Voltammetriye göre Anova analizi	67
Tablo 4.14 Voltammetriye göre Anova tablosu	67
Tablo 5.1 XRF ile simitsonit cevherinin kimyasal bileşimi	73
Tablo 5.2 XRF ile simitsonitin içerisinde bulunan elementlerin % miktarı	73
Tablo 5.3 Simitsonit cevherine ait pik listesi	75
Tablo 7.1 % 95 Düzeyindeki güven aralığı için F tablosu.....	83

KISALTMALAR LİSTESİ

MTA	: Maden Teknik Arama
GSYH	: Gayrisafi Yurtiçi Hasıla
DNA	: Deoksiribonükleik Asit
M.Ö	: Milattan Önce
PVC	: Polivinil Klorür
D.T.	: Deney Tasarımı
T.F.D	: Tam Faktöriyel Deney Tasarımı
S/N	: Sinyal/Gürültü (Signal/Noise)
O.D	: Ortogonal Dizi
GKT	: Genel kareler toplamı
KT_A	: A faktörüne ait kareler toplamı
$KT_{A \times B}$	: B faktörlerinin etkileşim faktörüne ait kareler toplamı
KT_e	: Hata kareler toplamı
ANOVA	: Analysis of Variance
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
XRF	: X-ışınları Floresans Spektrometresi
XRD	: X-ışınları Kırınım Cihazı

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, fikirleri ile ışık tutan, çalışmam için gerekli imkanları sağlayan, yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Yüksel ABALI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmanın yürütülmesinde yardımlarını esirgemediği, gösterdiği yakın ilgi ve desteği için Arş. Gör. Dr. Fadim YEMİŞ' e çok teşekkür ederim. Yardımlarından dolayı Arş. Gör. Dr. Murat ÇANLI' ya teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Tez çalışmam esnasında maddi destek veren Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: 2013-104) teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında maddi ve manevi destekleriyle bana güç veren aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

MELİKE ÜNAL

Ocak 2014

ÖZET

Bu çalışmada, nitrik asit çözeltisi içinde, Hakkari yöresinden temin edilen simitsonit (ZnCO_3) cevherindeki çinkonun çözünme koşullarının optimizasyonu Taguchi metodu yardımıyla belirlenmiştir. Optimum koşullar altında çözünen çinko miktarından yola çıkarak, üretime farklı bir bakış açısı kazandırmak amacıyla tekstil, ilaç, kimya gibi birçok sektörde kullanım alanı olan çinko nitratın üretimi amaçlanmıştır.

Çalışmanın optimum koşulları belirlemek için Taguchi' nin geliştirdiği standart deney planlarından, 5 parametre ve 5 seviyeli $L_{25}(5^5)$ ortogonal deney tasarım planı seçilmiştir. Çözünme prosesine ait parametreler; reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Kullanılan cevherin tanecik boyutu -200 +160 μm aralığında seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucu çözeltiye geçen çinko derişimi, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve voltammetri cihazlarıyla tayin edilmiştir. AAS ve voltammetri cihazlarıyla elde edilen sonuçlar kıyaslanmış ve birbiriyle uyumlu olarak bulunmuştur. Taguchi metoduna göre istatistiksel hesaplamalar Minitab 16 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

AAS ve voltammetri analiz sonuçları baz alınarak elde edilen optimum koşullar reaksiyon sıcaklığı 50°C, katı-sıvı oranı 1/100 (g/mL), asit konsantrasyonu %15, reaksiyon süresi 60 dakika ve karıştırma hızı 1000 devir/dk (rpm) şeklindedir. Çözünme prosesinde en etkin parametre sıcaklık olup diğer parametrelerin etkisi sırasıyla karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve katı-sıvı oranı şeklindedir. Optimum çözünme koşulları altında, doğrulama deneyleri çinkonun çözünme miktarını AAS ile % 99,98, voltammetri ile %99,66 olarak göstermiştir. Taguchi metoduna göre tahmini çözünme miktarı AAS için %99,80 olurken, voltammetri için ise %99,24' dür. Bu sonuçlara göre Taguchi metoduyla hesaplanan tahmin değeri ile AAS ve voltammetri sonuçlarının uyumlu olduğu görülmüştür.

Optimum koşullarda çinko nitrat bileşliği simitsonit cevherinden üretilmiş ve bileşğin yapısı XRF ve XRD analizleriyle doğrulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Simitsonit (ZnCO_3) cevheri, Taguchi metodu, çinko, çözünme optimizasyonu, nitrik asit.

ABSTRACT

In this study, the optimization of dissolution conditions of zinc in the smithsonite ore (ZnCO_3) which was supplied from a region of Hakkari, in nitric acid solution was determined by using Taguchi method. In order to gain a different perspective of production, on the basis of the amount of zinc dissolved under optimum conditions, the production of zinc nitrate which uses in many industries as textile, pharmaceutical, chemistry is intended.

The orthogonal array experimental design plan L25 (5^5) with five parameters and five levels, Taguchi's developed from the standard test plans, was chosen to determine the optimum conditions. The parameters relating to the dissolution process were determined as reaction temperature, solid-to-liquid ratio, acid concentration, reaction time and stirring speed. The particle size of the ore used was chosen in the range of $-200 +160 \mu\text{m}$. As a result of the experiments, the zinc concentration was analyzed for using Atomic Absorption Spectrometer (AAS) and voltammetric devices. The results obtained by AAS and voltammetry devices were compared and were found to be compatible with each other. For the Taguchi method, statistical calculations were performed using Minitab-16 software package.

The optimum conditions based on the results of AAS and voltammetric analysis were found as reaction temperature 50°C , solid-to-liquid ratio 1/100 (g/ml), acid concentration 15%, reaction time 60 min and stirring speed 1000 min^{-1} (rpm). The most significantly effective parameter in the process of dissolution is temperature and then the influence of the other parameters are determined as stirring speed, acid concentration, reaction time and solid to liquid ratio, respectively. Under the optimum dissolution conditions, verification experiments showed dissolution amount of zinc as 99.98% for AAS and 99.66% for voltammetric. Predicted dissolved quantity according to Taguchi method was found to be 99.24% for voltammetric while it was 99.80% for AAS. According these results, the prediction values were seen as consistent with the results of AAS and voltammetric.

Under optimum conditions zinc nitrate compound was produced from smithsonite ore and the compound's structure was confirmed by XRF and XRD analysis.

Key Words: Smithsonite (ZnCO_3) ore, Taguchi method, zinc, dissolution of optimization, nitric acid.

1. GİRİŞ

Madenler, insan yaşamında ve ülkelerin kalkınmasında önemi bir role sahiptir. Tarih boyunca gelişmiş ülkelerin sahip oldukları teknoloji ve refah düzeyine ulaşmalarında en etkin rolü oynayan faktörlerden biri “Madencilik” sektörü olmuştur. Madencilik sektörü, tarım ile birlikte ekonominin iki temel hammadde üreticisinden birisidir. Ekonomiye doğrudan yaptığı katkı ve özellikle imalat sektörüne sağladığı girdiler nedeniyle büyük bir öneme sahiptir. Bu nedenle, ekonomik kalkınma politika ve planlarının oluşturulmasında sektöre özel bir önem verilmesi ve değerlendirilmesi gerekmektedir [1].

Sektörler arasında en yüksek katma değer ve istihdam yaratma kapasitesine sahip olan madencilik sektörü, daha çok kırsal alanlara yakın yerlerde gerçekleştirildiği için kente olan göçü önlemekte ve bölgesel kalkınmayı da hızlandırmaktadır.

Dünya piyasalarında gerçekleşen talebin büyüklüğü ve yurt içinde sağlanan üretimin hacmi, Türkiye’de madencilik sektörünün gerçekleştirdiği ihracatın üzerinde belirleyici olan temel bir etkidir. Küresel piyasalardaki gelişmeler özellikle metalik cevherlerin ihracatı üzerinde etkili olmakta, dünya piyasalarındaki elverişli ekonomik gelişmeler de Türk madenciliğine önemli gelişim fırsatları sunmaktadır.

Türkiye maden yatakları çeşitlilik ve rezervleri bakımından oldukça zengin bir ülkedir. Türkiye birçok maden yatağında dünyanın en büyük rezervlerine sahip olması nedeniyle, dünya sanayi madenleri sıralamasında 6. sırada yer almaktadır. Kamu sektörü mineral yakıtlar ve metalik cevher üretiminde ağırlığını korurken, özel sektör endüstriyel minerallerin üretiminde yoğunlaşmıştır [2].

Sanayileşme ve ulusal kalkınma açısından ihmal edilmeyecek bir öneme sahip olan madencilik sektörünün ekonomiye katkısının en önemli göstergesi bu sektörün gayrisafi yurtiçi hasıla içindeki payıdır. Madenciliğin ülkemiz GSYH’ deki payı 2009 yılı itibarıyla % 1,5 civarında olup, gelişmiş ülkelerdeki % 4 ‘ lük oran ile kıyaslandığında, Türkiye üretiminin artırılması gerektiği açıktır.

Türkiye’ nin maden potansiyeli MTA’ nın 2013 verilerine göre Tablo 1.1’ de verilmiştir [3].

Tablo 1.1 Türkiye'nin maden rezervleri

Maden	Rezerv(Ton)	Açıklama
Altın	700	Metalik(Görünür rezerv)
Antimon	103.306	Metalik
Bakır	1.786.000	Metalik
Barit	35.001.304	%71-99 BaSO ₄
Boksit	87.375.000	%55Al ₂ O ₃ (25 667 000metal Al)
Bor	3.066.300.000	%24,4-35 B ₂ O ₃
Civa	3.820	Metalik
ÇİNKO	2.294.479	Metalik
Demir	122.000.000	%55Fe(82 458 750 ton metalik Fe)
Dolomit	15.887.160.000	%15 MgO ve üzeri
Feldspat	239.305.500	Albit ve Ortoklaz
Fosfat	70.500.000	%19 P ₂ O ₅
Fluorit	2.538.000	%40-80 CaF ₂
Grafit	90.000	2-
Gümüş	6.062	Metalik
Kaolen	89.063.770	%15-37 Al ₂ O ₃
Kaya Tuzu	5.733.708.017	%85 NaCl
Kil	354.362.650	Seramik + Refrakter kili
Krom	26.000.000	%20 üzeri Cr ₂ O ₃
Kurşun	860.387	Metalik
Kuvars	1.307.414.250	%90 üzeri SiO ₂
Kükürt	626.000	%32 S
Lületaşı	1.483.000	İyi ve orta kalite
Manganez	3.200.000	%34,54 Mn
Manyezit	111.368.020	%41-48 MgO
Mermer	5 161 milyon(m ³)	13 933 milyon ton
Perlit	5.690.027.600	Değişik genişleme oranlarında
Stronsiyum	665.082	%72 üzeri SrSO ₄
Toryum	380.000	%0,24 ThO ₂
Uranyum	9.129	%0,50-0,1 U ₃ O ₃
Zeolit	344.148.875	Klinopilitotit+Höyländik

Cevher yataklarının oluşumuna paralel olarak, Türkiye’de çinko-kurşun cevher ve konsantreleri oksitli ve sülfürlü olarak bulunmaktadır. Türkiye’nin toplam çinko rezervi, metalik çinko olarak, 5,471,338 ton olup, bunun 1,305,688 tonu görünür, 1,238,555 tonu muhtemel, 2,294,479 tonu mümkün rezervdir. Ülkede üretilmekte olan sülfürlü cevherlerin yurt içinde izabe imkanı bulunmadığından, zenginleştirilmiş çinko-kurşun cevherleri ve konsantreleri olarak geçici veya doğrudan ihraç yolu ile yurt dışına satılmaktadır. Ayrıca tuvenan, ayıklanmış konsantre, kalsine ürün olarak da çinko ihracatı yapılmaktadır [3,4].

Türkiye’de çinko cevher ve konsantresini değerlendirebilecek faal hiçbir tesis bulunmamaktadır. Geçmiş dönemlerde, Kayseri’de kurulmuş olan Çin-Kur tesisleri oksitli çinko kurşun cevherlerini işlemek suretiyle, hem Türk madenciliğine, hem de ülkenin çinko ve kurşun metal ihtiyacının karşılanmasına önemli katkılar sağlamıştır. Ancak 1990’ lı yılların ortalarındaki özelleştirmeden bir süre sonra işletmenin faaliyetine son verilmiştir. Ülkedeki oksitli çinko cevheri rezervlerinin büyük ölçüde tükenmesi, işletmenin tasfiyesinde önemli ölçüde etkili olmuştur. Oksitli çinko cevheri üretimindeki gerilemeye karşılık, sülfürlü çinko cevheri üretimi zaman içinde sürekli olarak gelişmiştir. Buna karşılık, gerek kamu işletmeciliği döneminde ve gerekse özelleştirme sonrasında hem Çin-Kur tesislerinde gerekli teknolojik dönüşümün yapılamaması, hem de bu türden cevherleri işleyebilecek yeni bir tesisin kurulamaması sebebiyle, sülfürlü çinko cevherlerinin ülke içinde değerlendirilmesi mümkün olamamıştır. Bu nedenle geçmiş dönemlerde geçici ihracat yoluyla yurtdışına gönderilen sülfürlü çinko cevherleri, yurtdışında üretilen metalin tekrar yurda getirilerek değerlendirilmeye çalışılmıştır. Ancak son dönemde, bu uygulamaya son verilerek, üretilen çinko cevherleri doğrudan ihraç edilmeye, metal çinko ihtiyacı da ithalat yoluyla karşılanmaya başlanmıştır [1].

Çinko konsantresi üretimi konusunda ülkedeki faal en önemli işletme, Etibank yabancı sermaye ortaklığı ile hayata geçmiş ancak bir süre önce kamu hisselerinin satışı sonucu tümüyle yabancı sermayeli kuruluş niteliği kazanmış olan Çayeli Bakır İşletmesidir. Çayeli Bakır İşletmesinde, bakır konsantresi üretiminin yan ürünü olarak çinko konsantresi, kurşun ve çinko-kurşun bulk konsantresi elde edilmektedir. Çayeli Bakır İşletmesi’nin katkısıyla çinko konsantresi üretimi Sekizinci Kalkınma Planı döneminde kayda değer bir gelişme göstermiş ve 100 bin ton/yıl düzeyini aşmıştır [4].

Türkiye’nin çinko metal tüketimi yılda 60 bin ton dolayındadır. Bunun 10 bin tonu geçici ihracat yoluyla yurtdışına gönderilen cevherlerden geri dönen metalden, bir bölümü hurdadan kazanılmak suretiyle, geri kalan 20-30 bin tonu ithalatla karşılanmaktadır.

1.1.Çinko

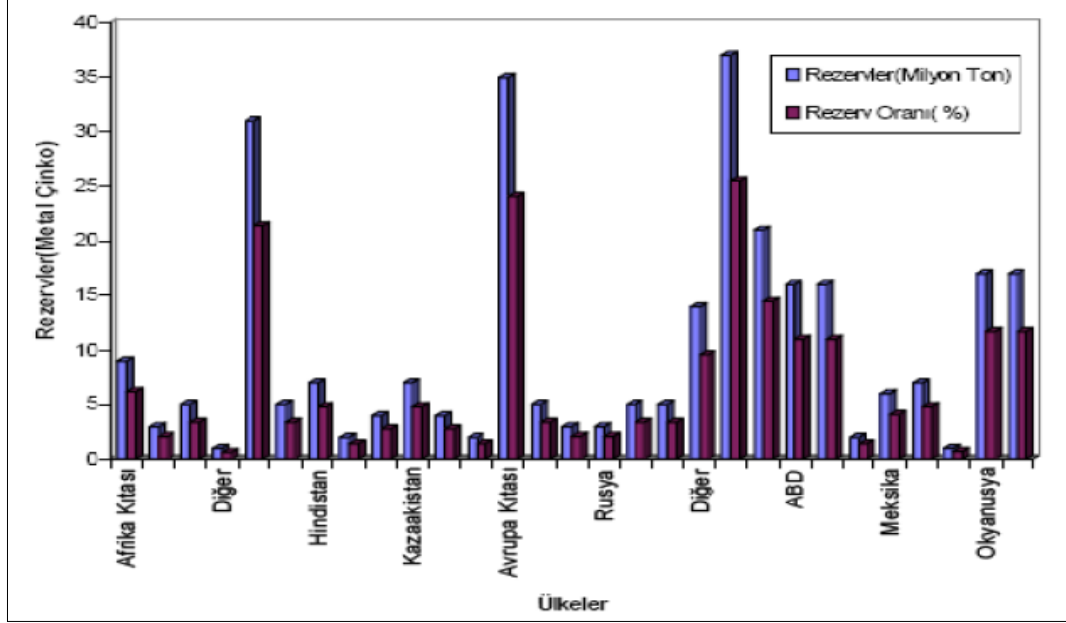
Çinko, atom ağırlığı 65,39 g/mol ve atom numarası 30 olan gümüş renkli bir metaldir. Periyodik tabloda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılgan olup 120 °C' de şekillendirilebilir [5]. Çinko, yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sırada yer alan bir elementtir ve yerkabuğunun % 0,13' ünü oluşturduğu tahmin edilmektedir [6]. Genel olarak sülfürlü nadir olarak da oksitli ve silikatlı bileşikleri halinde bulunur. Doğada çinko metalinin üretildiği en önemli mineral sfalerittir.

Çinko metali ekstraktif metalurji yöntemleri ile elde edilmektedir. Çinko sülfür minerali, flotasyon tekniği kullanılarak zenginleştirilmektedir. Pirometalurjik yöntemlerle kavurma işlemi uygulanarak çinko sülfürün çinko oksit' e dönüşümü sağlanmaktadır. Çinko oksit sülfürik asitte liç edilir ve elde edilen çinko tozu ortamdan arındırılmaktadır. Çinko metali çözeltiden elektroliz yoluyla katot levhalar halinde kazanılmaktadır. Çinko katotlar ya doğrudan dökümhaneye gönderilerek ingotlar (dökümle üretilen ilk ürün) halinde dökülür ya da alüminyum ile alaşımlandırılmaktadır. Günümüzde çinko metali birincil ve ikincil çinko olarak iki cinsten üretilmektedir. Birincil çinkonun kaynağı cevher olup ikincil çinkonun kaynağı ise galvaniz drosu, pres döküm artıkları, çinko külü, kimyasal artıklar, çinko oksit tozu, alaşım tozları, klişe artıkları, çinko kırıntıları ve diğer hurda çinko malzeme artıkları oluşturmaktadır [7].

Çinko kullanımı günümüzde hayatımızın birçok alanına girmiş ve günlük yaşamımızda vazgeçilmez bir hal almıştır. Demir, alüminyum ve bakırdan sonra sanayide en çok kullanılan metaldir. Bu metal başlıca, demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin artırılmasında, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ile pirinç alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Çinko alaşımları ve bileşiklerinin kullanım açısından özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Ticari açıdan çinkonun öneminde herhangi bir gerileme gözlenmemektedir. Bazı uygulama alanlarında, diğer metallerle arasında bir yarış olmasına rağmen çinkonun önemi hiç azalmamaktadır [4].

Çinko metali hakkında ilk bilimsel çalışmalar Paracelsus (1490–1541) tarafından yapılmıştır. Çinkonun Avrupa pazarına girişi 17. ve 18.yy' a rastlamaktadır. Türkiye'de ise çinko madenciliği M.Ö 400 yıllarında başlamıştır. 1935 yılında Maden Tetkik Arama (MTA) Enstitüsü'nün kurulması ile çinko aramalarının daha bilimsel olarak yapılmasına başlanmıştır. Aynı zamanda Etibank'ın devreye girmesi, Türkiye'de metalik madenlerin işletilmesi ve izabesi için atılmış önemli bir girişimdir. 1952 yılında Etibank Keban Konsantre Tesisleri Türkiye'de ilk yerli konsantrasyon tesisleri olarak faaliyete geçmiştir. 1960 yılından sonra özel sektör tarafından küçük kapasiteli konsantrasyon ve kalsinasyon tesisleri kurulmuş ve ürünleri genellikle dış satıma yönelik olmuştur [8].

Dünya'daki çinko rezervi; 1984 yılı dünya çinko baz rezervleri 290 milyon ton metal çinko civarındadır. 1984-1993 yılları arasında 108,7 milyon ton civarında yeni rezervler bulunmuştur. Aynı yıllar arasında 68,7 milyon ton üretim yapılmış olup, 1994 yılı çinko rezervleri 330 milyon ton metal çinko civarındadır. Şu anda Dünya'da bilinen çinko kaynakları 1,8 milyar ton civarında olup ekonomik olmayan kaynaklarda dikkate alındığında bu miktar 4,4 milyar tona kadar çıkmaktadır. Şekil 1.1' de dünya çinko rezervleri verilmiştir [6].



Şekil 1.1 Dünya çinko rezervleri

Tablo 1.2' de çinko rezerv ve baz rezervleri bakımından önemli bazı ülkeler görülmektedir. Günümüzün en büyük çinko cevher üreticileri Avustralya, Kanada, Çin, Peru ve ABD'dir [6].

Tablo 1.2 Çinko rezerv ve baz rezervleri bakımından önemli bazı ülkeler

Ülkeler	Rezervler (* 1000 ton)	Bazı Rezervler (* 1000 ton)
A.B.D.	16.000	50.000
Avustralya	17.000	65.000
Kanada	21.000	56.000
Çin	5.000	9.000
Meksika	6.000	8.000
Peru	7.000	12.000
Diğer Ülkeler	77.000	130.000
Dünya Toplamı	140.000	330.000

Günümüzde en çok kullanılan metallere birisi çinko olmakla birlikte her geçen gün kullanım oranı artmaktadır. Çinko, bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunmaktadır. Oluşturduğu bileşiklerde iyonik bağ yapar, amonyak, amin, siyanür ve halojenler ile kompleks bileşikler oluşturmaktadır. Mineral asitlerinde H_2 çıkışıyla çözünmesine karşılık nitrik asitte NO_x çıkışı olmaktadır. Bu nedenle çinko özellikle toz halde çok etkili bir redükleyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk koroze etmektedir. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazladır fakat yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girmektedir. Cıva ile sert bir amalgam meydana getirmekte olup ayrıca klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünmektedir. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri suda ya hiç çözünmezler ya da çok yavaş çözünmektedirler [1].

Çinkonun kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapılabilmesi nedeniyle çinko endüstride, ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Toplam çinko tüketiminin hemen hemen % 50'si galvanize çelik üretiminde, % 20'si pirinç üretiminde, %15'i döküm, % 8'i çinko oksit üretiminde, % 7' si yarı fabrikasyon ürünlerde kullanılmaktadır. Ekotoksik etkisi nedeniyle çinko, bazı alanlarda (özellikle yapı ve inşaat sektörü gibi) sınırlı tüketilmektedir [4].

Çinkonun kullanım alanları;

- Korozyondan korunma amacıyla çelik gibi metallerin galvanize edilmesinde,
- Pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımında, pirinç ve çinko levha yapımında,
- Otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında,
- Pillerin gövdelerinin yapımında,
- Tekstil, seramik ve kimya sanayisinde,
- Birçok günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşiminde çinko kullanılmaktadır [9].

Biyolojik açıdan çinko; hemen hemen bütün hücrelerde bulunması zorunlu olan bir mineraldir. Çünkü çinko, insan vücudunda gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar için 100 çeşit enzimi aktif hale getirmesinden dolayı hücre çoğalması ve büyümesi için her gün belli bir miktarda dışarıdan alınması zorunlu olan bir mineraldir. Çinko sağlıklı bir bağışıklık sisteminin oluşmasında, yaraların iyileşmesinde, akyuvarların ve antikorların oluşmasında vücudun tat ve kokuları algılamasında, görme duyusunun güçlenmesinde ve DNA sentezinde gereklidir. Ayrıca hamilelik, çocukluk ve büyüme döneminde normal büyüme ve gelişmeyi sağlar. Normal bir insan gıdalarla ortalama günde 12 mg çinko almaktadır [10].

Çinko, insan ve hayvanlarda olduğu gibi bitkilerde de çok çeşitli ve önemli metabolik işlevlere sahiptir. Protein ve karbonhidrat sentezine katılmasının yanı sıra, enzim aktivasyonu, fotosentez, solunum ve biyolojik membran stabilitesi üzerine etkileri nedeniyle üretilen ürün miktarı ve kalitesini direkt olarak etkilemektedir. Çinko, yoğun endüstri alanlarından bırakılan atık sularla, kanalizasyon suları ve asit yağmurları aracılığıyla toprağa ulaşmaktadır. Topraklardaki toplam Zn konsantrasyonu 10-300 ppm, bitkiler tarafından alınabilir Zn konsantrasyonu 3.6-5.5 ppm arasında değişmektedir. Görülen toksisiteler genellikle 400 ppm'den sonra başlamaktadır [11].

Çinko bileşiklerinin kullanım alanları;

Çinko klorür ($ZnCl_2$): Koku giderici ve dezenfektan olarak, tek başına ya da fenol ve başka antiseptiklerle birlikte, demiryolu traverslerinin ve ahşap malzemenin yangına karşı korunmasında, amonyum klorürle birlikte lehim işlerinde eritici olarak, parşömen kağıdı, yapay ipek, aktif kömür, soğuk tutkal yapımında, kauçuğun vulkanizasyonunda, galvanizleme işlemlerinde, petrolün arıtılmasında, tekstil boyacılığında mordan olarak, merserize pamuk üretiminde, selüloz için çözücü olarak, anatomik türlerin saklanması, kimyasal sentezlerde su çekici olarak kullanılır [12].

Çinko oksit (ZnO): Beyaz boyalarda kurşun karbonat yerine, dişçilikte kullanılan amalgamın yapımında, kozmetik ürünlerde, opak camların üretiminde, beyaz tutkal, kibrit, beyaz matbaa mürekkebi, emaye ve porselen yapımında, çinko yeşili eldesinde, elektronik fotokopi kâğıtlarında, yarı iletkenlerin üretiminde, yaşa bağlı göz hastalıklarının tedavisinde, otomobil lastiklerinde dolgu maddesi ve analitik kimyada belirteç olarak kullanılır. İnce bir tabaka halinde sürüldüğünde, cildin su kaybetmesini önlenmesinden dolayı yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucudur [12].

Çinko borat ($4ZnO.6B_2O_3.7H_2O$): Alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda, özellikle PVC, halojenli polyester ve naylonlarda, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik/elektronik parçalarda, halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanılır [13].

Çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2$): Kumaş boyacılığında mordan olarak, ahşap malzemenin korunmasında, porselen sırlarında, analitik kimyada albümin, tanen, ürobilin, fosfat ve kan için belirteç olarak kullanılır.

Çinko stearat ($Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$): Eczacılıkta tablet yapımında, ilaç ve kozmetik sektöründe pigment olarak, lastik için kuru yağlayıcı toz olarak, plastik kalıplarında yapışmayı

önlemek için, boya endüstrisinde parlaklığı artırıcı olarak, kauçuk, poliüretan ve polyester işleme sistemlerinde metal ayırıcı ajan olarak ve beton, yün, kâğıt ve kumaşların su geçirmezleştirilmesinde kullanılır.

Çinko sülfür (ZnS): Boyalarda, linolyum, deri ve lastikte kullanılır. Susuz çinko sülfür x-ışını ekranlarında, eser miktarda radyum ya da mezotoryum (radyoaktif) tuzları karıştırılarak karanlıkta görünen saat kadranları yapımında ve televizyon ekranlarında kullanılır [12].

Çinko florür (ZnF_2): Fosforesans ve floresans elektrik lambaların yapımında, porselen sırlarında, elektrolitik kaplama banyolarında ve ahşap malzemenin korunmasında kullanılır.

Çinko bromür ($ZnBr_2$): Fotoğrafçılıkta gümüş bromür emülsiyonlarının hazırlanmasında, nükleer tepkimeler için koruyucu pencerelerin yapımında kullanılır.

Çinko iyodür (ZnI_2): Nitritlerin serbest klor ve yükseltgenlerin belirtilmesinde kullanılır.

Çinko peroksit (ZnO_2): İlaç yapımında, lastik ve plastik endüstrisinde kullanılır.

Çinko karbonat ($ZnCO_3$): Çinko karbonat pigment olarak, porselen yapımında ve lastik endüstrisinde kullanılır.

Çinko fosfat ($Zn_3(PO_4)_2$): Diş amalgamlarında kullanılır.

Çinko sülfat ($ZnSO_4$): Kumaş boyacılığında mordan olarak, ahşap malzeme ve derilerin korunmasında, kâğıt beyazlatmada kullanılır.

Çinko metil ($Zn(CH_3)_2$): Birçok organik maddenin sentezinde kullanılır [12].

1.2. Çinko Mineralleri

Doğada çinko metalinin üretildiği en önemli mineral sfalerittir. Genel olarak çinko mineralleri altı grup altında sınıflandırılmaktadır. Bunlar Tablo 1.3' de verilmiştir [4].

Tablo 1.3 Çinko mineralleri

Mineral Grubu	Mineral Adı	Kimyasal Formülü
Sülfürler	Sfalerit(Çinko blend, zinkblend)	ZnS
	Vurtzit (Strahlblend)	ZnS
	ZnS	4ZnS+ZnO Zn ₅ S ₄ O-4ZnS.ZnO
	Zink-Teallite	(Pb, Zn)SnS ₂
Sülfatlar	Goslarit (Zincvitriol)	ZnSO ₄ .7H ₂ O
	Zinc- Melanterit	(Fe, Zn)SO ₄ .7H ₂ O
	Zinc-Copper Melanterit	(Fe, Zn)SO ₄ .5H ₂ O
Karbonatlar	Smitsonit (Galmay, Zinkspat)	ZnCO₃
	Hidrozinkit (Zincblute)	ZnCO ₃ .3Zn(OH) ₂
	Zinkokalsit	(Ca, Zn)CO ₃ (Bir kalsit çeşitidir)
	Nicholsonite	(Ca, Zn)CO ₃ (Bir aragonit çeşiti)
	Aurichalcite	2(Zn, Cu)CO ₃ .3(Zn, Cu) OH ₂
Silikatlar	Hemimorfit (Kalamın, Kieselzinkers)	H ₂ Zn ₂ SiO ₅ (ZnOH) ₂ SiO ₃
	Vilemit (Troostite)	Zn ₂ SiO ₄ .2ZnO.SiO ₂
	Hardystonite	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇ .2CaO.ZnO.2SiO ₂
	Danalite	3(Fe,Zn,Mn) Be SiO ₄ ZnS
Oksitler	Zinkit (Rotzinkerz, Çinko Beyazı)	ZnO
	Zinkspinel (Gahnit, Automolit)	ZnO.Al ₂ O ₃
	Zincdibraunite	ZnO.2MnO ₂ .2H ₂ O
	Hetaerolite (Zinc, Hausmanite)	ZnO.Mn ₂ O ₃
	Kreitonite (Zinc, Irongahnit)	(Zn, Fe, Mg)O.(Al, Fe) ₂
	Dysluite (Zinc,Manganes-Irongahnit)	(Zn,Fe,Mg)O.(Al, Fe) ₂ O ₃
Diğer Mineraller	Fanklinit (Zincoferrit)	(Zn,Fe,Mn).(Fe,Mn ₂)O ₄
	Colusit	(Cu,Fe,Mo,Sn,Zn).4(S,As,Te,Sb)
	Zincaluminit	2ZnSO ₄ .4Zn(OH) ₂ 6Al(OH) ₃ .5H ₂ O
	Hopeite	Zn ₃ P ₂ O ₈ .4H ₂ O

Çinko blend (Sfalerit): Formülü ZnS olup, teorik olarak % 67 çinko, % 33 kükürt içermektedir. Siyah renkli olan bu minerale 'Marmatit' denmektedir. Çinko blend kübik sistemde kristalleşmekte ve kompakt, yaprağımsı ve ince taneli agrega halinde de bulunmaktadır. Koyu kahverengi, siyahımsı olabildiği gibi renksiz veya açık sarı renklerde de olabilmektedir. Kendine özgü blend cilalıdır. Genellikle yarı saydam, saf iken saydam halde bulunmaktadır. Dilinimi mükemmeldir. Sertliği 3,5-4 özgül ağırlığı ise 3,9-4,2 arasındadır. Nitrik asitte kükürt çökeltisi oluşturarak çözünmektedir. Çinko blend başlıca, hidrotermal olarak ve kalker ile dolomitlerin ornatılması ile oluşmaktadır. Çinko blendin bozuşmasından limonit ve çinko sülfatlar, daha sonra ise çinko karbonat(simitsonit) meydana gelmektedir. Çinko karbonat $1020^{\circ}C$ nin üzerinde vurtzite dönüşmektedir. Genellikle galen, kalkopirit, pirit, kuvars, kalsit, flüorit ve barit ile birlikte bulunmaktadır. En büyük sfalerit yatakları Kuzey Amerika, Almanya, Meksika, Avustralya, Kanada, Macaristan ve Türkiye'de bulunmaktadır.

Hemimorfite (Kieselzinkerz, Kalamın): Formülü $H_2Zn_2SiO_5$ veya $(ZnOH)_2 \cdot SiO_2$ 'dır. Genellikle yuvarlağımsı veya böbreğımsi yapıda, cam cilalı, saydam veya yarı saydamdır. Bileşiminde % 54,2 Zn içermekte ve simitsonit ile birlikte bulunmaktadır.

Zinkit (Rotzinker, Çinko Beyazı): Formülü ZnO olup, diheksagonal pramidaldır. Genellikle toprağımsı ve yaprağımsı görünüştedir. Rengi bileşiminde bulunan Mn nedeniyle koyu kırmızıdır. Çizgi rengi portakal sarısıdır. Metamorfik kalkerler içerisinde franklinite, vilemit ve kalsit ile birlikte bulunmaktadır.

Vilemit: Formülü Zn_2SiO_4 veya $2ZnO \cdot SiO_2$ olup, hegzagonal sistemde kristalleşmiştir. Kristalleri küçük, agregaları tanelidir. Yağılımsı cilalı, saydam veya yarı saydamdır. Genellikle renksiz bazen yeşilimsi sarı renklidir. Ultraviyole ışık altında floresans özellik göstermektedir. Önemli cevherleşmeleri Cezayir ve Rodezya'da bulunmaktadır.

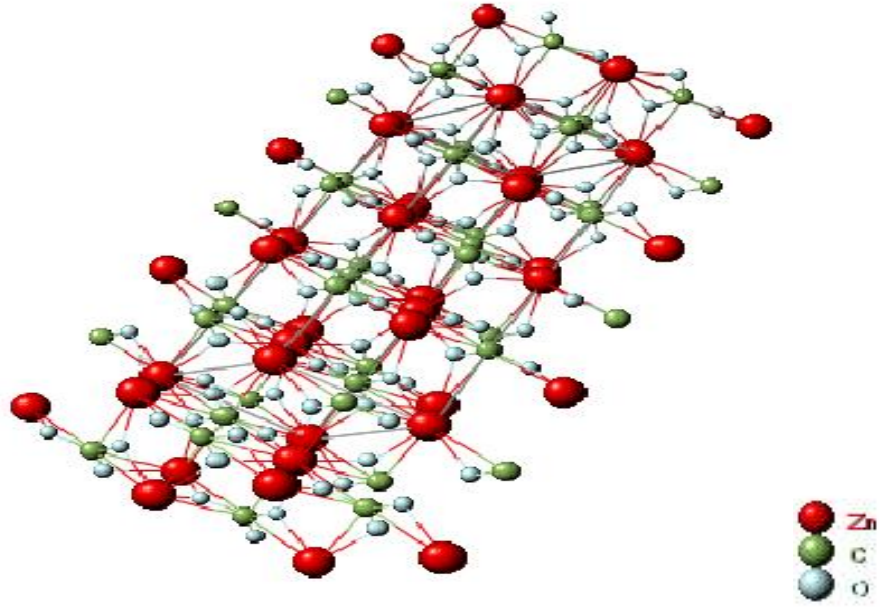
Vurtzit (Strahlbland): Formülü ZnS olup, heksagonal sistemde kristalleşmiştir. Genellikle kabuklar ve saçaklar halinde, ince telsel yapıda bulunmaktadır. Reçinemsi camı görünümündedir. Genelde açık veya koyu siyah renklidir, çizgi rengi ise açık siyahtır.

Voltzin (Voltzit): Formülü $4ZnS \cdot ZnO$ veya Zn_5S_4O şeklinde olup, yuvarlağımsı, böbreğımsi agregalar halinde bulunmaktadır. Tuğla kırmızısı veya sarımsı renklidir. Yağılımsı pırıltısı bulunmaktadır. Sekonder kökenli olup, çeşitli çinko mineralleri ile birlikte bulunmaktadır.

Franklinite (Zinciferit): Formülü $(Zn, Mn)O$, Fe_2O_3 veya $(Fe, Zn, Mn)O$, $(Fe, Mn)_2O_3$ şeklinde olup kübik sistemde kristalleşmiştir. Genellikle yuvarlağımsı taneler halinde bulunmaktadır. Metalik pırıltılı ve demir siyahı renktedir. Bileşimdeki ZnO miktarı % 15-25, MnO ise % 10-16 arasında değişmektedir. Franklinite vilemit ve zinkite beraber metamorfik kalkerler içinde bulunmaktadır.

Hidrozinkit (Zincblute): Formülü $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$ veya $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2$ olup genellikle amorf halde bulunmaktadır. Bileşiminde % 60 oranında çinko bulunmaktadır. Rengi beyaz, grimsi veya sarımsıdır.

Simitsonit (ZnCO_3): Simitsonit, 1832 yılında ünlü bir İngiliz kimyager ve mineralog olan James Smithson tarafından keşfedilmiştir. Simitsonitin kimyasal bileşimi ZnCO_3 tır. İçerisindeki çinko miktarı % 52 oranlarına çıkabilmekte ve beraberinde önemli miktarda mangan ve demirde yer almaktadır [14]. Simitsonit, hegzagonal bir kristal sisteme sahiptir. HCl içerisindeki çözünürlüğü ve yüksek özgül ağırlığı ayırt edici özellikleridir. Simitsonit cevheri yapısal olarak hidrat içermediği için asit ile çözünürlüğü yüksek verimle gerçekleşir ve reaksiyon hızı çok yüksektir. Böylece çinko kazanımı kolaylaşır.



Şekil 1.2 Simitsonitin kristal yapısı [15]

Simitsonit 4-4,5 mohs sertliğinde sahiptir. Sertlik; bir mineralin çizilmeye karşı gösterdiği dirençtir. Özgül ağırlığı $4,30-4,44 \text{ g/cm}^3$ aralığında değişmektedir. Fakat en çok rastlanan simitsonit türünün özgül ağırlığı $4,43 \text{ g/cm}^3$ değerine ulaşmıştır [15].

Simitsonit; çinko içeren maden yataklarının oksidasyon bölgelerinde oluşur. Çoğunlukla kuru iklimli bölgelerde çinko içerikli yataklarda olduğu görülmüştür. Genellikle sfalerit, hemimofrit, dolomit, hidrozinkit, galenit ve kalsit mineralleri ile birlikte bulunmaktadır. Dünya’da Kuzey İspanya, İngiltere, Yunanistan, Belçika, Meksika, Polonya, ABD; Türkiye’de ise Hakkâri, Niğde- Çameli, Kayseri-Yahyalı, Aladağlarda bulunmaktadır. Yarı şeffaf olanları “Bonomite” olarak adlandırılan süs taşı olarak kullanılır. Mücevher için çok yumuşak olup, karbonat

türlerinin en sertidir. Kesilip cilalanabilme özelliğine sahiptir, fakat takı amaçlı kullanılamamaktadır [17].

Simitsonitin dilinimi mükemmeldir. Dilinim özelliği, minerallerin levha levha ya da yaprak yaprak ayrılabilme özelliğidir. Dilinim yüzeyleri minerallerin tanınmalarında kullanılan önemli bir fiziksel kriterdir.

Simitsonit; değişik cevher tiplerinde çok farklı şekil ve renklerde bulunur. Kirli kahve, kirli sarı, yeşil, mavi, pembe, mavimsi gri, koyu gri, açık kahverengi gibi çok değişken renklere rastlamak mümkündür. Farklı renklere sahip olduğu gibi farklı şekillere de sahiptirler. Genellikle yumrulu, böbreğimsi veya damlataşlarını andıran agregalar şeklinde bulunmaktadır. Simitsonitin parlaklığı cam parlaklığında olup, sert yapılı olan örnekleri iyi parlak yüzey verir [16].

Cevherin renkli türlerinin olması onun yapısındaki kirlilikten yani safsızlıktan kaynaklanmaktadır. Bu safsızlar, farklı bileşik türlerinden ileri gelmektedir. Örneğin; Şekil 1.3 ve Şekil 1.4' te görüldüğü gibi simitsonitin yapısında safsızlık olarak bakır bulunuyorsa rengi yeşil, kadmiyum bulunuyorsa rengi sarıdır. Magnezyum simitsonite mavi, demir ise kırmızı-kahverengi bir renk vermektedir. Minör ve eser mineraller de simitsonitin farklı renk almasına neden olmaktadır. En saf olan mineral beyaz renklidir. Sarı, yeşil, mavi, pembe, mor, kahverengi ve karışık renkteki türlerine rastlanmıştır [14].



Şekil 1.3 Bakır simitsonit [17]



Şekil 1.4 Kadmiyum simitsonit[17]



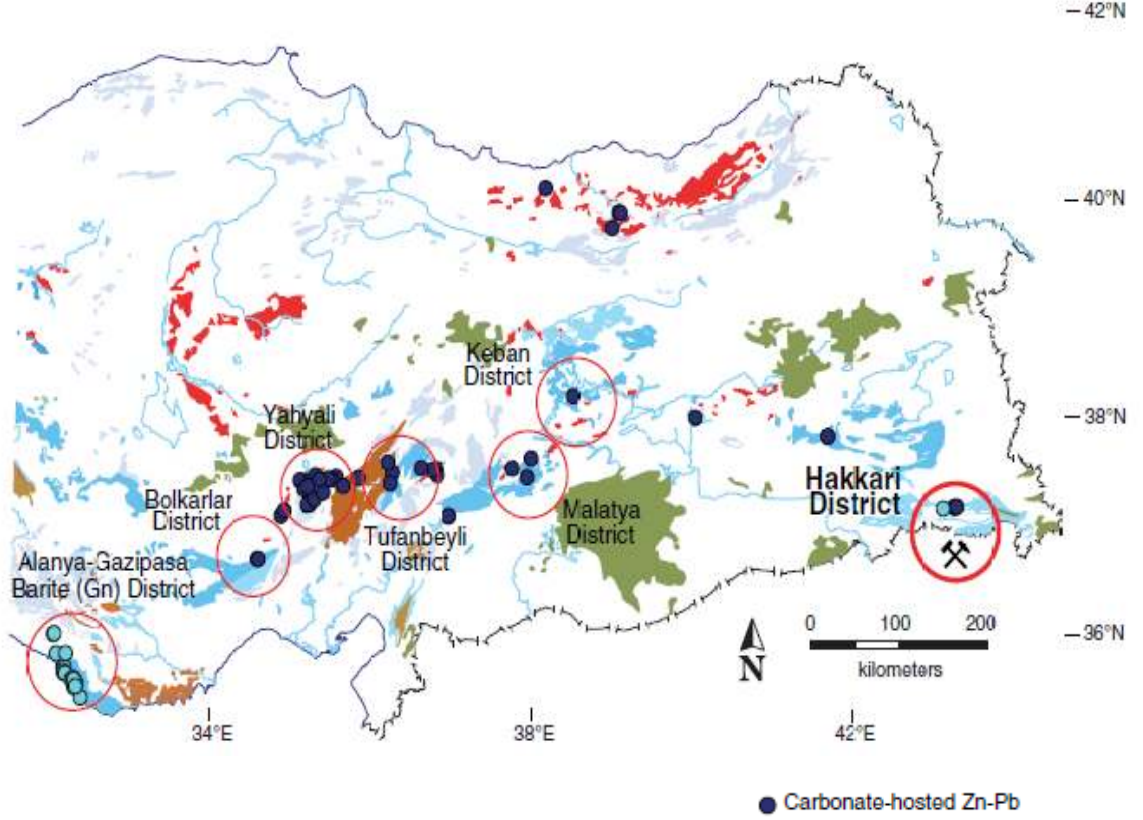
Şekil 1.5 Çeşitli simitsonit şekilleri-1 [17]



Şekil 1.6 Çeşitli simitsonit şekilleri-2 [17]

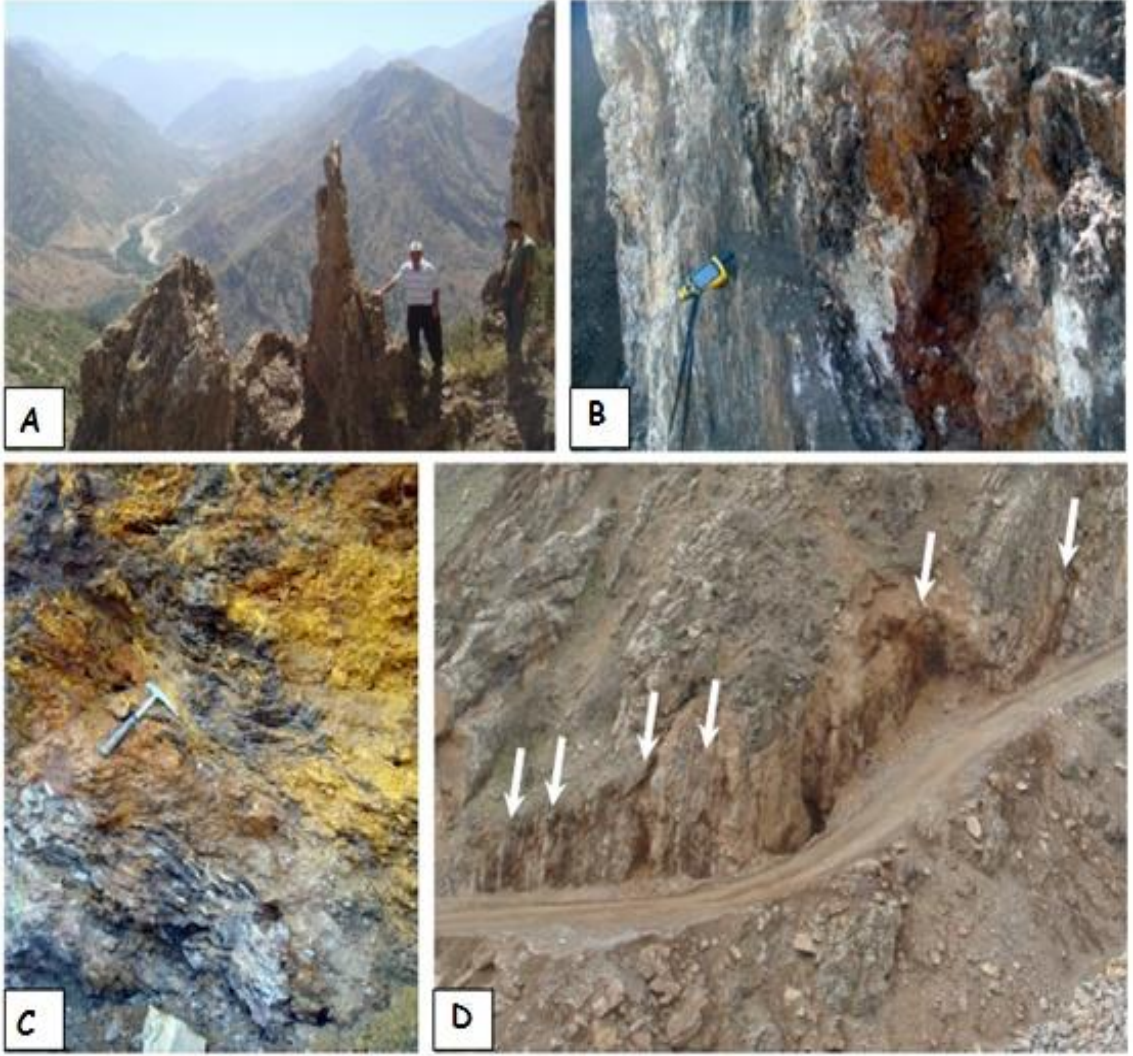
Hakkari Bölgesinden Çıkarılan Simitsonit Cevheri

Bu tez çalışmasında kullanılan simitsonit cevheri Türkiye'nin Hakkari ilinden temin edilmiştir. Bu bölgede simitsonit cevheri Zn-Pb yataklarından çıkarılmaktadır [18].



Şekil 1.7 Türkiye’ deki Zn-Pb yatakları

Hakkari bölgesinde Roma döneminden beri (yaklaşık 2000 yıldır) yeryüzüne yakın bölgelerde çinko-kurşun yatakları oluşmaktadır. Çinko-kurşun yataklarında çinko ve kurşun genellikle bir arada bulunup bu yataklardan ortalama olarak % 25 oranında Zn elde edilebilmektedir. Aynı zamanda çinko-kurşun yatakları bol miktarda demir oksit de içermektedir. Hakkari de ana bileşimi çinko karbonat olan simitsonit cevheri bulunmaktadır ve kırmızı-kahve renktedir. Simitsonit alındığı damara göre farklı miktarda çinko içermektedir. Bu bölgedeki çinko miktarı % 2 den % 45’ e kadar değişmektedir [18].



Şekil 1.8 Hakkari yöresinde simitsonitin bulunduğu yerler

A: Fotoğrafta görülen kayaların tepe noktasında simitsonit mineralinin yoğunluklu olarak bulunduğu gösterilmektedir. B: Fotoğraftaki bölgede yoğunluklu olarak simitsonit ile birlikte hemimorfit mineralleri bulunmaktadır. Beyaz yüzeyler ise hidrozinkit minerali ile kaplıdır. C: Bu bölgede de yüksek oranda simitsonit minerali bulunmakta olup üzeri demir oksit ile kaplıdır. D: Oksitlenmiş çinko-kurşun minerallerinin çoklu katmalar ve bölgelerini göstermektedir. [18]

1.3. Nitrik Asit ve Özellikleri

Nitrik asit, kimyasal formülü HNO_3 olan suda tamamen iyonlarına ayrıışan kuvvetli bir anorganik asittir. İnsan sağlığı açısından çok tehlikeli bir kimyasaldır. Nitrik asidin halk arasında bilinen adı kezzaptır.

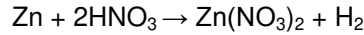
Nitrik asit hazırlamak için günümüzde kullanılan endüstriyel metot 1902 yılında Alman kimyacı *Wilhelm Ostwald* tarafından bulundu. Ostwald işlemi olarak anılan bu işlemde amonyumdan, platin katalizör eşliğinde azot monoksit üretilir. Azot monoksit daha fazla oksijenle tepkimeye girerek azot dioksiti, azot dioksitin suyla tepkimeye sokulması ile de nitrik asit elde edilir.

Nitrik asit; gübre imalatında, boya sanayide, patlayıcı madde yapımında, metal endüstrisinde ve arıtma işlemlerinde kullanılır. En fazla kullanıldığı alan ise amonyum nitrat (NH_4NO_3) üretimidir. Gliserin ile reaksiyona sokulduğunda nitrogliserin elde edilir. Nitrik asit patlayıcı madde olacak kimyasalları nitrata çevirdiğinden patlayıcı maddelerin çoğunda kullanılır. Patlayıcılara dinamit (gliserin-tri-nitrat) ve TNT (Tri-Nitro-Toluen) örnek gösterilebilir [19].

1.4. Çinko Nitrat

Çinko nitrat;

- Kimyasal formülü $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ' dir.
- Renksiz ve kristalli bir yapıya sahip olan katı bir maddedir.
- Hem su da hem de alkolde çözünür.
- Çözeltisi asidik özellik gösterir.
- Yüksek nem çekme özelliğine sahiptir.
- Isıtıldığı zaman çinko oksit, azot dioksit ve oksijene parçalanır.
- Genellikle çinkonun nitrik asit içerisinde çözünmesiyle elde edilir [20].



Çinko nitratın kullanım alanları;

- Elektro-galvaniz ile kaplama işleminde,
- Kumaş boyamada mordan (renk sabitleyici) olarak,
- Organik kimyada $\text{Zn}(\text{II})$ iyonlarının kaynağı olarak,
- Tarımda mikro besin olarak,
- Patlayıcı maddelerde katkı maddesi olarak,
- İlaç endüstrisinde katalizör olarak,
- Emülgatör için jelleştirici aktif madde olarak,
- Latekslere elastikiyetlik verici olarak kullanılır [21].



Şekil 1.9 Çinko nitrat [20]

1.5. Simitsonit(ZnCO_3) ile İlgili Literatür Özetleri

Dhawan ve arkadaşları, (2011), ‘Simitsonitin HCl İçerisindeki Çözünme Kinetiği’ adlı çalışmasında simitsonit cevherinin HCl çözeltisi içerisinde çözünme kinetiğini araştırmıştır. Partikül boyutu ($-180 + 150$, $-250 + 180$, $-320 + 250$, $-450 + 320 \mu\text{m}$), reaksiyon sıcaklığı (25, 30, 35, 40 ve 45°C), katı/sıvı oranı (25, 50, 100 ve 150 g/L) ve asit konsantrasyonu (0,25, 0,5, 1 ve 1,5 M) parametrelerini kullanarak çinkonun çözünme oranını belirlemiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini 59,58 kJ/mol olarak hesaplamıştır. Simitsonitin HCl çözeltisi içerisindeki çözünmesinin hızlı ve kolay bir şekilde olduğunu gözlemlemiştir. Bu çalışmanın optimum koşullarını $-180 + 150 \mu\text{m}$ partikül boyutu, 45°C reaksiyon sıcaklığı, 25 g/L katı/sıvı oranı, 1,5 M asit konsantrasyonu olarak belirlemiştir. Bu optimum koşullar altında % 95’ den daha fazla çinko kazanımı elde etmiştir [22].

Gümüş, (2010), ‘Simitsonit Cevherinin Borik Asit Çözeltisi İçinde Çözünme Kinetiği’ adlı çalışmasında Hakkari yöresinden getirilen simitsonit cevherinin borik asit çözeltisi içerisindeki çözünme kinetiğini kesikli reaktörde; sıcaklık, asit konsantrasyonu, partikül boyutu ve karıştırma hızı parametrelerini kullanarak incelemiştir. Bu incelemede elde edilen veriler doğrultusunda simitsonitin çözünme kinetiğinin 2. derece yalancı mertebeye uyduğu görülmüştür. En etkili parametrenin sıcaklık olduğu ve karıştırma hızının büyük bir değişime yol açmadığını vurgulamıştır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini 67 kJ/mol olarak hesaplamıştır. Bunun yanı sıra reaksiyon ürünü olarak çinko borat elde etmiştir. 60°C sıcaklıkta, $200 \mu\text{m}$ tanecik boyutundaki simitsonit cevherinden, 700 rpm karıştırma hızı ve 0,9 M borik asit konsantrasyonu kullanılarak çinko borat üretimi gerçekleştirilmiştir [13].

Hurşit, (2008), ‘Simitsonit (çinko karbonat) Cevherinin Glukonik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği ve Ultrases Enerjisinin Etkisi’ adlı çalışmasında Kayseri yöresinden temin edilen simitsonit cevherinin hem glukonik asitle çözünme kinetiğini incelenmiş hem de çözünme

hızı üzerine ultrases enerjisinin etkisini araştırmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında simitsonit cevherinin glukonik asit çözeltilerinde karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, tane boyutu ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri kullanılarak çözünme kinetiğini incelemiştir. Simitsonitin çözündürülmesinin kimyasal kontrollü ve aktivasyon enerjisinin 47,92 kJ/mol olduğu bulmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında simitsonit cevherinin glukonik asit çözeltilerinde çözündürülmesi üzerine ultrases enerjisinin etkisi incelenmiş olup bu işlemde en etkili parametrenin reaksiyon sıcaklığı olduğunu belirlemiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda ultrases enerjisinin dönüşüm için gereken süreyi azalttığı, dönüşüm miktarını azda olsa artırdığını görmüştür. Dönüşümdeki artış oranının düşük olması, ultrases enerjisi kullanılmasına rağmen yüzeyde belirgin çatlak ve çukurların olmaması, simitsonit cevherinin sert ve dayanıklı olmasına ve dolayısıyla ultrases enerjisinden çok fazla etkilenmediğine bağlamıştır [12].

Ju ve arkadaşları, (2004), ‘Amonyum Klorür Çözeltisi İçerisinde Simitsonit Cevherinin Çözünme Kinetiği’ adlı çalışmalarında amonyum klorür çözeltisi içerisinde Guangxi yöresinden temin ettikleri simitsonit cevherinin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Amonyum klorür içerisinde çinkonun çözünme oranına etki eden karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve cevherin partikül boyutu gibi parametreleri belirlemişlerdir. Asit konsantrasyonu 5 mol/L, reaksiyon sıcaklığı 90°C, katı/sıvı oranı 1:10 g/mL, reaksiyon süresi 240 dakika, cevherin partikül boyutu 84–110 µm olarak kullanılmış ve çözültiden % 91,2 oranında çinko kazanımı elde etmişlerdir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 21,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [23].

Zhao ve Stanforth, (2000), ‘Simitsonit Zn-Pb Cevherinin Alkali İşleme Zn Tozunun Üretimi’ adlı çalışmalarında simitsonit cevherinden alkali işleme çinko tozunun üretim prosesini çalışmışlardır. Simitsonit cevherinin 95°C’ de 5M NaOH içerisinde çözünmesiyle % 85 Zn ve Pb, %10’ dan az Al çözündüğünü belirlemişlerdir. Çözünme sırasında Fe, Ca gibi safsızlıkları ihmal etmişlerdir. Liç çözültisine sodyum sülfid ekleyerek Pb’ nu çözültiden ayırmışlardır. Ortamdan Pb uzaklaştırılmasıyla metalik çinko için paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak elektroliz işlemi uygulamışlardır. Bu çalışmada % 99,5 çinko metali tozu elde etmişlerdir [24].

Bissengaliyeva ve arkadaşları, (2012), ‘Simitsonitin Termodinamik Karakterlerinin Deneysel Belirlenmesi’ adlı çalışmalarında doğal çinko karbonatın (simitsonit) ısı kapasitesini (4,4 ile 320) K aralığında düşük sıcaklık adyabatik kalorimetre yöntemiyle ölçülmüşlerdir. Deneysel verilere göre termodinamik fonksiyonları hesaplamışlardır. Simitsonit için ısı kapasitesi ve entropi standart değerlerini $C_{p,m} = 80,36 \pm 0,09$ J/mol.K ve $S_m = 81,28 \pm 0,09$ J/mol.K olarak hesaplamışlardır [25].

Literatürlerde görüldüğü gibi simitsonit cevherinin genellikle çeşitli asitlerde çözünme kinetiği çalışılmış olup nitrik asit kullanılarak yapılan bir optimizasyon çalışmasına rastlanılmamıştır.

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Deneysel çalışmalar, uzun zaman almasına ve uğraş gerektirmesine rağmen bilim ve araştırmanın vazgeçilmez bir unsurudur. Deneysel çalışmalarda doğru bir sonuca ulaşabilmek için doğru bir deney tasarımı seçmek, parametreleri doğru olarak belirlemek ve deney sonuçlarından ne bekleneceğini doğru olarak bilmek gerekmektedir. Bütün bu koşullar yerine getirildiği zaman bile aynı deneyden çok sayıda yapılması gerekebilmektedir. Tüm kombinasyonların denenmesi yüksek maliyete ve zaman kaybına neden olmaktadır. Bu gibi durumlarda hem zamandan hem de maliyetten kazanmak amacıyla deney tasarımına yöntem olarak yenilik getiren Taguchi Metodunu kullanmak faydalı olmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı; Hakkari yöresinden temin edilen ve bileşiminde büyük miktarlarda çinko içeren simitsonit ($ZnCO_3$) cevherinin reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi parametrelerini Taguchi metodunu kullanarak nitrik asit (HNO_3) içerisinde çözünmesinin optimizasyonu gerçekleştirmektir. Optimum koşullar altında çözeltiye geçen çinkodan yola çıkarak tekstil, kimya, ilaç gibi birçok kullanım alanı olan çinko nitratın üretimi amaçlanmıştır.

3. DENEY TASARIMI VE TAGUCHİ METODU

3.1. DENEY TASARIMI

Son yıllarda endüstride üretim çeşitliliğinin artması ve alternatif ileri imalat yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte üründen beklenen maksimum performansın elde edilmesine yönelik çalışmalarda artış görülmektedir. Sistemde ürün üzerinde etkisinin olduğu düşünülen parametrelerin her birinin farklı değerleri için kombinasyonlar oluşturulup bunlar için deneysel uygulamaların gerçekleştirilmesi, daha az maliyet ve zaman kaybıyla birlikte proseste kontrol edilemeyen faktörlerin etkilerinin tespitinin zorlaşması nedeniyle istatistiksel deney tasarımlarının endüstride kullanımını arttırmıştır. Kalite maliyetlerinden ve üründen beklenen sonuçlarda güvenilirliği arttırması deney tasarım yöntemlerini istatistiksel bir araç olmaktan çıkarmış, araştırma-geliştirme aracı olarak tamamlayıcı kalite faaliyetleri arasına girmiştir [26].

Toplam kalite yönetiminin ana hedeflerinden biri üründeki kaliteyi ürünün tasarım aşamasında sağlamaktır. Kaliteyi geliştirme ve üründeki kaliteyi tasarım aşamasında sağlamanın vazgeçilmez yollarından biri deneysel tasarımıdır [27].

Deney tasarımı (D.T.), 20. yüzyılda geliştirilen en güçlü istatistiksel araçlardan biri olup, deneysel çalışmanın bilimsel ve sistematik bir yaklaşımla kurgulanmasına olanak tanımaktadır. Objektif, güçlü ve verilerden anlam çıkarmaya dönük bir deneyin minimum maliyet ile gerçekleştirilebilmesi tasarım sürecinde izlenen sistematik stratejiye bağlıdır [28].

D.T. herhangi bir süreçteki girdi değişkenleri üzerinde istenilen değişikliklerin gerçekleştirilmesiyle cevap değişkeni üzerindeki değişkenliğin gözlenmesi, elde edilmesi ve yorumlanması olarak tanımlanabilir. Başka bir deyişle değişik koşullarda bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkeni nasıl etkilediğini araştırmak için gerekli tasarımları hazırlayan ve çözümlemelerini veren istatistik dalıdır [29,52].

Deney tasarımı teknikleri istatistiksel bir yaklaşım olmanın yanında, tüm araştırma ve geliştirme faaliyetlerinde kullanılabilen, kaliteyi artıran, maliyetleri düşüren, sonuçların güvenilirliğini sağlamlaştıran, tüm diğer kalite tekniklerini destekleyen ve tamamlayan tekniklerdir. D.T. teknikleri kullanılarak üretim sırasında, istenmeyen faktörlerin etkilerinin en aza indirildiği üretim prosesini tasarlamak mümkün olmaktadır. D.T.'nin en temel amaçlarından biri deney hatalarını minimuma indirmektir. Uygulamada getirdikleri avantajlar; performans ve kalitenin artırılması, kaynakların verimli kullanılması, araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin hızlandırılması, ürünün ve prosesin kalite özelliklerini belirleyen değerlerin kontrol edilemeyen veya edilmesi zor ve maliyetli faktörlere karşı daha az duyarlı olması şeklinde sıralanabilir [30].

Deney tasarımının amacı bir sürecin gösterdiği davranışlar hakkında bilgi toplayarak, bu sürecin kalite karakteristiklerini etkileyen faktörleri belirlemek ve sürecin kalitesinin

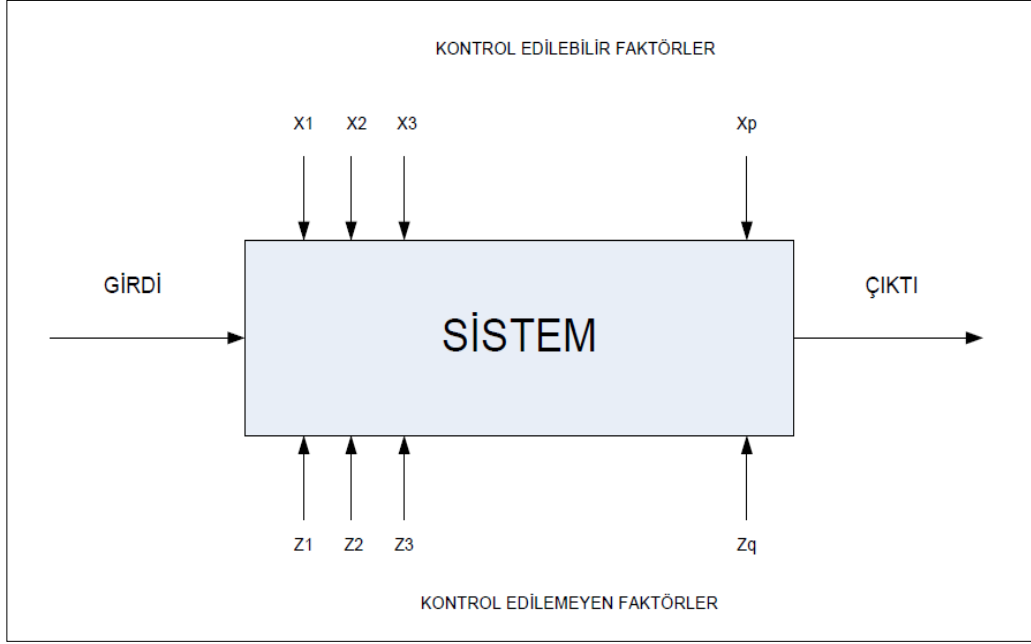
iyileştirilebilmesi için hangi faktörlerin hangi seviyede olması gerektiğini belirlemektir. Böylece süreçten beklenen performansın elde edilmesi için optimum faktör seviyeleri belirlenmiş ve sürecin kalitesi geliştirilmiş olur.

D.T. deney, düzen ve çözümleme olarak üç gruba ayrılmaktadır. Genel olarak deney tasarımının adımları aşağıda verilmektedir [31]:

- a. Etkileri arasındaki gerçek farkların araştırılması istenen faktörler ve seviyelerinin belirlenmesi.
- b. Deneyde her faktör için kaç tekrar yapılacağına karar verilmesi.
- c. Veri analizinde kullanılacak tekniklerin belirlenmesi.
- d. Belirlenen deney tasarımıyla elde edilen deneysel veri sonuçlarının yorumlanması

Deney tasarımında, süreci etkileyen her türlü etken “faktör”; faktörlerin çeşitli kategorileri, dereceleri ve yoğunlukları ise “seviye” olarak adlandırılır. Bir D.T. sırasında birden fazla faktör ve seviye grupları bulunabilir.

D.T., süreç değişkenlerinin tanımlanmasında ve süreçteki değişkenliğin azaltılmasında önemli bir yöntemdir. Bir sürecin ya da sistemin genel deney modeli Şekil 3.1’ de gösterilmektedir. Süreç değişkenlerinden $X_1, X_2, \dots, X_P$ kontrol edilebilir değişkenler iken $Z_1, Z_2, \dots, Z_q$ kontrol edilemeyen değişkenler olarak adlandırılabilir [34]. Burada deneyin gerçekleştirilmesi sürecinde, deneyde kullanılacak parametreler bir takım girdilerdir. Bunlar makine, teçhizat, yöntem ve insan kaynakları gibi girdi türleri olabilir. Parametreler iki şekilde deneye etki eder, bunlar kullanıcı tarafından bizzat kontrol edilebilen parametreler, mesela kullanılacak malzemelerin çeşitleri, konsantrasyon ve karışım oranları gibi parametrelerdir. Kontrol edilemeyen parametreler ise kullanıcının müdahale edemediği çevre sıcaklığı, nem oranı, sıcaklık değişimi gibi daha akla gelmeyen birçok sebeplerdir. Bir deney tasarımında kontrol edilemeyen parametreler mutlaka göz önüne alınmalıdır [32,33].



Şekil 3.1 Bir sistem veya sürecin genel deney gösterimi

D.T. teknikleri, yeni bir süreç geliştirmede ve iyileştirme amacıyla mevcut süreci düzeltmede çok önemli bir rol oynamaktadır. Burada amaç, değişkenliğin kaynağı olan kontrol edilemeyen değişkenlerin ($Z_1, Z_2, \dots, Z_q$) etkisinin en az olduğu bir süreçte en iyi koşullar sağlanmaktadır [34].

3.1.1. DENEY TASARIMININ TARİHÇESİ

D.T. 1920'lerde İngiliz istatistikçi "Sir Ronald Fisher" tarafından tarım alanında üretim verimini arttırmak amacıyla araştırmalar yaparken bulunmuş ve geliştirilmiştir. Fisher, ayrıca deney verilerinin analizi için bugün klasik sayılan "Varyans Analizi" (ANOVA) yöntemini de geliştirmiştir. Yöntem, kısa bir süre içinde Amerika'da tarım sektöründe üretimin geliştirilmesi için uygulanmış ve Amerika'nın bu alanda lider konuma gelmesine büyük katkıda bulunmuştur. Yöntem özellikle tarım alanında, çeşitli gübre ve dozları ile iklim koşullarının ve sulama yüzeylerinin çeşitli ürünlere olan etkilerini belirlemek üzere uygulanmıştır [35].

D.T., daha sonra kimya ve ilaç sektörlerinde de uygulanmış olmasına rağmen, imalat sektöründeki uygulamaları, 1970'lere kadar son derece kısıtlı kalmıştır. Amerika'da imalat sektörü, 1980'lerin başında, deney tasarımı Japon kalitesinin nedenlerini araştırırken yeniden keşfetmiştir. D.T. o tarihlerde Japonya'da Profesör Genichi Taguchi' nin önderliğinde yoğun ve etkili olarak uygulanmaktaydı. Taguchi, deney tasarımı kuramsal yenilikler getirmemiştir. Ancak, üretimdeki uygulamalarda yenilikler yapmış ve başarılı uygulamalarla yöntemin imalat sektöründe kabul görmesini sağlamıştır [35].

3.1.2. DENEY TASARIMINDA UYGULANMASI GEREKEN BASAMAKLAR

Deney tasarımı uygulamaları yedi adımdan oluşmakta olup bu adımlar aşağıda açıklanmaktadır [36].

1. Problemin tanımlanması
2. Faktör ve seviyelerinin belirlenmesi
3. Cevap (bağımlı) değişkenin seçimi
4. Deney tasarımının yönteminin seçimi
5. Deneylerin yapılması
6. Veri analizinin yapılması
7. Sonuçların elde edilmesi ve doğrulanması

1. **Problemin tanımlanması:** Problem; amaçları zedeleyen, istenilen şartlarda ürün–hizmet anlayışını ve ürün-hizmet uyumunu engelleyen durum olarak tanımlanabilir. Deney tasarım aşamasının ilk basamağı olan ‘problem tanımlama’ kolay bir nokta gibi görünse de tasarımın en önemli ve dikkat edilmesi gereken adımlarından birisidir. Deney tasarımında en iyi sonucu alabilmek için yapılacak deneylere konu olan sorunun tam olarak belirlenmesi gerekir [36].
2. **Faktör ve seviyelerinin belirlenmesi:** Problem tanımlanması yapıldıktan sonra ikinci basamakta deney tasarımının faktör ve seviyelerinin belirlenmesi aşaması yer alır. Faktör ve seviyeler belirlenirken daha önce konuyla ilgili yapılmış çalışmalar incelenir. Seviyeler sonuç üzerindeki etkisine göre ve uygun aralıklarla seçilmelidir.
3. **Cevap (bağımlı) değişkenin seçimi:** Cevap (bağımlı) değişkeninin seçimi sırasında deney tasarımcısı cevap değişkeni olarak seçtiği değişkenin, deneyin amacı hakkında kesin bilgiler verdiğiinden emin olması gerekir. Cevap değişkenin nasıl ölçüleceği ve bu ölçümlerin kesinlik derecelerinin güvenilirliği konusunda dikkatli olunmalıdır. Cevap değişkeni olarak genellikle ölçülen karakteristiğin ortalaması veya standart sapması seçilir [36].
4. **Deney tasarımının yönteminin seçimi:** İlk üç basamak yapıldıktan sonra dördüncü basamakta problemin çözümüne yönelik istenen sonuca ulaşabilmek için en uygun deney tasarım yöntemi seçimi yapılır. Deney tasarım yöntemi belirlenirken deney sayısına, tekrar sayısına dikkat edilmeli, uygun maliyet ve zaman hesaplaması da yapılmalıdır.
5. **Deneylerin yapılması:** Beşinci basamak deney verilerinin toplanacağı aşamadır. Rassallık, tekrarlama ve bloklama gibi deney tasarımı ilkelerine dikkat edilmelidir. Bu aşamada yapılacak deney hataları deney geçerliliğinin bozulmasına sebep olur [36,37].

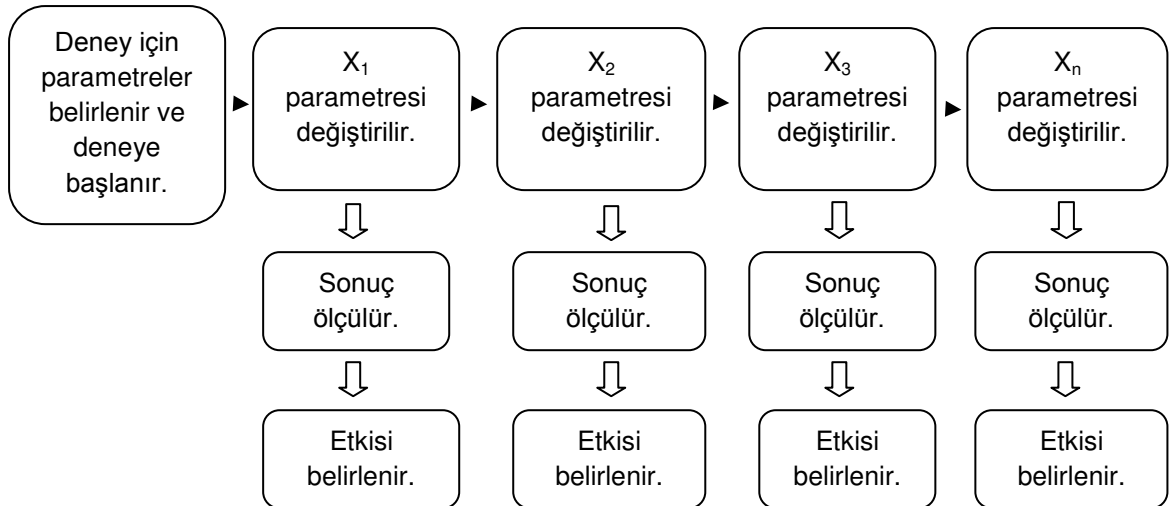
6. **Veri analizinin yapılması:** Bu aşamada yapılan deneylerden elde edilen veriler çeşitli istatistiksel metotlarla analiz edilir. En çok kullanılan analiz yöntemleri grafiksel yöntem ve varyans analizi yöntemleridir [37].
7. **Sonuçların elde edilmesi ve doğrulanması:** Son aşamada istatistiksel metotlarla analiz edilen sonuçlar değerlendirilir. Sonuçların güvenilirliği için doğrulama testi yapılır.

3.1.3. DENEY TASARIM METODOLOJİSİ

Ürün geliştirmede ya da üretimde meydana gelebilecek bütün problemler deney tasarım yöntemleriyle çözülebilir. Bütün gözlemsel çalışmaların metodolojisi iki gruba ayrılır. Bunlar klasik metodoloji ile deney tasarımı ve istatistiksel metodoloji ile deney tasarımıdır.

❖ **Klasik Metodoloji ile Deney Tasarımı:**

Klasik metodolojiyle yapılan deney çalışmalarında her seferinde bir parametre değiştirilir. Diğer bağımsız parametreler sabit tutulup o anda değiştirilen parametrenin sisteme etkisinin araştırılması yapılır. Bu yöntem her bir parametre için bir başlangıç noktası ya da temel seviye seçmekle başlar. Seçilen parametre dışındaki diğer parametreler kendi temel seviyesinde sabit tutulur. Seçilen parametreler kendi aralığı içerisinde değiştirilerek deneye etkisi araştırılır [38]. Şekil 3.2' de görüldüğü gibi bir ürün geliştirmek için ya da üretim problemini çözmek için klasik metodoloji ile yapılan deney tasarımında deney için parametreler belirlenir ve deneye başlanır. Deneyde X_1 parametresi değiştirilir, diğer parametreler sabit tutulur ve deneyin sonucu ölçülüp deneye etkisi belirlenmeye çalışılır.



Şekil 3.2 Klasik metodoloji ile yapılan deney tasarımı ve ölçümü

Klasik metodoloji ile yapılan deney çalışmalarında deneyi etkileyen dış faktörler (kontrol edilemeyen) çok fazla hesaba katılmaz. Klasik metodolojinin dezavantajı; yapılan deneyler için çok zaman harcanmakta ve maliyet açısından pahalıya mal olmaktadır [32].

❖ **İstatistiksel Metodoloji ile Deney Tasarımı:**

Deney tasarımında klasik yöntemlerin yetersizliği istatistiksel deney tasarım yöntemleri ile giderilmiştir. İstatistiksel deney tasarımında farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar; tam faktöriyel deney tasarımı, kesirli faktöriyel deney tasarımı ve Taguchi metodudur [32,36].

Tam Faktöriyel Deney Tasarımı: İki veya daha fazla parametre ve bu parametrelere ait en az iki veya daha fazla seviyelerin bulunduğu deneylerde, seviyelerin birbiriyle çarpımları sonucu oluşan kombinasyonlar tam faktöriyel deney tasarımı (T.F.D) olarak adlandırılır. T.F.D. performans etki eden faktörlerin sayısının en az bir en çok beş olduğu durumlarda kullanılmaktadır. T.F.D.' de faktörlerin ürün/süreç performansına ayrı ayrı ve birlikte olan etkilerini görmek için gerekli deney sayısı Eşitlik 1' deki formülle belirlenir.

$$n = a^k \quad (1)$$

formülüyle hesaplanır. Formülde; a, faktörün düzey sayısı (2, 3, 5...), k ise ilgilenilen faktör sayısını ifade eder.

Tablo 3.1' de örnek bir deney modeli verilmiştir. Bu deney modeline göre 3 adet parametre bulunmaktadır. Her bir parametrenin de 2 adet seviyesi bulunmaktadır. Bu durumda her bir parametre ve seviye kombinasyonu denendiğinde toplam 8 adet deney yapılmalıdır. Tablo 3.1' de P₁, P₂ ve P₃ parametreleri, 1-2 parametrelere ait seviyeleri göstermektedir. Her bir deneyin sonucu S_n olarak deney satırı sonuna yerleştirilmiştir [36].

Tablo 3.1 2 Seviyeli 3 faktörlü tam faktöriyel deney tasarım tablosu

Deney Sayısı	Parametre ve seviyeleri			Sonuç
	P ₁	P ₂	P ₃	
1	1	1	1	S ₁
2	1	1	2	S ₂
3	1	2	2	S ₃
4	1	2	1	S ₄
5	2	1	1	S ₅
6	2	1	2	S ₆
7	2	2	1	S ₇
8	2	2	2	S ₈

Tam faktöriyel deney tasarımının dezavantajı; parametrelerin bütün seviyelerinin kombinasyonları teker teker denendiğinden maliyeti arttırmakta ve çok zaman almaktadır [39].

Kesirli Faktöriyel Deney Tasarımı: Kesirli faktöriyel deney tasarımı hem maliyetten hem de zamandan kazanmak için deney sayısının orantılı olarak azaltılmasıyla elde edilir. Örneğin; 7 parametrelili ve 2' şer seviyeli bir deney tam faktöriyel olarak yapıldığında $2^7=128$ deney yapılması gerekirken, kesirli deney olarak tanımlanırsa 1/2 kesir için $n=64$, 1/4 için $n=32$, 1/8 için $n=16$ ve en aşırı durumda da 1/16 için ise $n=8$ gözlem yapılması gerekir. Deney sayısını kesirli olarak azaltmak tamamen araştırmacıların elindedir [32].

Tam faktöriyel ve kesirli faktöriyel deney tasarımlarında ve analizlerinde parametreler arası etkileşimlerin genelde dikkate alınmadığı gözlenmektedir. Bu nedenle tam faktöriyel ve kesirli faktöriyel deney tasarımlarında ve analizlerinde bazı dezavantajlar vardır. Bunlar [32]:

- Parametre ve parametre seviyelerinin sayısında artış olması durumunda deneylerin yapılması ve değerlendirilmesi için uzun bir süreç gerekmektedir. Hatta bazı tasarımların gerçekleşmesini imkansızlaştırmaktadır. Bu durum çalışma maliyetinin arttırmasına da neden olmaktadır.
- Aynı çalışma için yapılan ikiden fazla tasarım için farklı sonuçlara ve değerlendirmelere ulaşılabilmektedir.
- Tam ve kesirli faktör deney tasarımları genelde her bir faktörün sonuç üzerindeki etkilerini ayrı ayrı belirlemeye izin vermemektedir.
- Çok parametrelili ve seviyeli deneylerin yorumlanması oldukça zor olabilmektedir.

3.2. TAGUCHİ METODU

Endüstriyel şartlar altında klasik deney tasarım yöntemlerinin kullanımı, sistemi etkileyen faktörlerin sayısı arttıkça gerekli olan deney sayısını hızlı bir şekilde arttırmaktadır. Bu durum maliyetleri yükseltip uygulamaları zorlaştırdığı için verimli olmamaktadır. Böyle durumlarda kesirli faktöriyel deney tasarımı olan Taguchi Metodu uygulanması daha verimli ve kolay olmaktadır.

Taguchi yöntemi, kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktör seviyelerinin en uygun kombinasyonunun seçilmesi sonucu, ürün ve prosesdeki değişkenliği en aza indirmeye çalışan bir deneysel tasarım metodudur [37]. Japon mühendis ve bilim adamı Dr. Genichi Taguchi' nin geliştirdiği Taguchi metodu kaliteyi artırma ve maliyeti düşürme yöntemidir.

Taguchi metodunun esas amacı; hedef değer etrafındaki değişkenliğin azaltılmasıdır. Bu yöntemin temeli; deney tasarımına dayanmakta olup kesirli faktöriyel deney tasarımı yöntemine, robust tasarım ve ortogonal diziler gibi kavramları da eklemektedir. Dr. Genichi Taguchi deneylerin gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde verimliliği artırmayı sağlayacak bir çözüm getirdiği için, deney öncesi yapılan çalışmalar sonucunda deney sayılarında önemli derecede azalma görülmüştür [40].

Taguchi ve tam faktöriyel tasarım metotları ile yapılacak deney sayıları arasındaki farklar Tablo 3.2’ de gösterilmiştir. Tablo da ortogonal dizi (O.D), L harfiyle ifade edilirken L’ den sonraki sayı ise deneme sayısını göstermektedir.

Tablo 3.2 Taguchi ile tam faktöriyel tasarım deney sayısı bakımından arasındaki fark [41]

Ortogonal Dizi	Faktör ve Seviye Sayısı	Tam Faktöriyel Tasarım Deneme Sayısı
L4	3 faktör 2 seviyeli	8
L8	7 faktör 2 seviyeli	128
L9	4 faktör 3 seviyeli	81
L16	15 faktör 2 seviyeli	32768
L27	13 faktör 3 seviyeli	1594323

Taguchi yöntemi uygulanarak elde edilen deney sonuçları, Sinyal/Gürültü (S/N) oranına çevrilerek değerlendirilmektedir. Sinyal/Gürültü oranı “küçük olan değer iyidir”, “büyük olan değer iyidir” veya “nominal değer iyidir” şeklinde kalite değerlerinin hedeflendiği değere göre, farklı şekillerde hesaplanır ve analizlenirler [40].

3.2.1. TAGUCHİ METODUNUN GELİŞİMİ

Japonya’nın kalite konusundaki yaptığı büyük atılımlarda katkısı olan kişilerden bir tanesi, özellikle 1940’ ılı yıllardan bugüne kadar kalite konusunda birçok çalışma yapan Dr. Genichi Taguchi’ dir [36].

Dr. Taguchi, hem Ronald Fisher’ in geliştirdiği deney tasarımı yöntemine kattığı yeniliklerle, hem de ikinci dünya savaşı sonrasında Japonya’daki en önemli projelerden birisi olan Japon telefon sisteminin geliştirilmesi projesindeki başarısıyla adını dünyaya duyurmuştur. Projenin amacı ABD’ deki AT&T Bell telefon şirketinin laboratuvarlarında kullanılan iletişim sisteminin aynısını Japonya’ya kurmaktır. Ancak Nippon Telefon ve telgraf araştırma merkezinin büyüklüğü AT&T’ nin % 2’ si kadar olduğundan projenin bitirilmesinin yaklaşık 20 yıl süreceği tahmin ediliyordu. Ancak Dr. Taguchi robust tasarım ve kesirli faktöriyel tasarım yöntemlerinin

kullanılmasını önererek projenin sadece 4 yılda bitirilmesini sağlamıştır. Taguchi 1962’ de kalite alanındaki en önemli ödüllerden biri olarak kabul edilen Deming ödülüne layık görülmüştür [42].

Dr. Taguchi geleneksel hata denetleme yaklaşımlarında ciddi eksikler olduğunu tespit etmiştir. Bu nedenle deney tasarımıyla başarılı olarak kullanılan, belirli bir sistematığa sahip ve temeli istatistik yöntemlerine dayanan yeni bir yöntem geliştirmiştir [36]. Taguchi’ nin geliştirdiği yöntem, kalite ile uğraşan bilim adamlarının süregelen çalışmalarından farklı bir yöntemdir. Taguchi’ ye göre kalite, ürün ve prosesteki değişkenliğin azaltılarak hedef değere yaklaşması ve buna bağlı olarak tüketici gereksinimlerinin optimum düzeyde karşılanmasıdır [43].

Taguchi’ nin kalite anlayışı ile geleneksel kalite anlayışı arasındaki en önemli farklılıklar aşağıdaki gibi sıralanabilir [36].

• Geleneksel kalite anlayışı	• Taguchi’ nin kalite anlayışı
Kalite, maliyeti artırır.	Kalite, maliyeti düşürür.
Kalite, kontrolle sağlanır.	Kalite, tasarım aşamasında sağlanır.

3.2.2. TAGUCHİ METODUNUN FELSEFESİ

Taguchi felsefesinin temel prensipleri şunlardır [36]:

- Rekabetçi bir ekonomide kaliteyi sürekli geliştirmek ve maliyeti azaltmak işletmelerin kalıcılığı için zorunlu hale gelmiştir. Bir kalite geliştirme programı; ürünün hedef değerlerinden olan sapmaları azaltmak için çalışmalıdır.
- Kalite, ürün tasarım aşamasında göz önünde bulundurulması gereken önemli kriter olduğu için sonradan ürüne katılamaz.
- Kalitede, hedef değerden sapmaların en aza indirilmesi sonucunda en mükemmel düzeye ulaşılır. Böylelikle ürün, kontrol edilemeyen çevre faktörleri karşısında dayanıklı hale gelir.
- Kalitenin maliyeti, standart değerlerden sapmanın bir fonksiyonu olarak hesaplanmalı ve kayıplar sistem çapında ölçülmelidir.

3.2.3. TAGUCHİNİN KAYIP FONKSİYONU

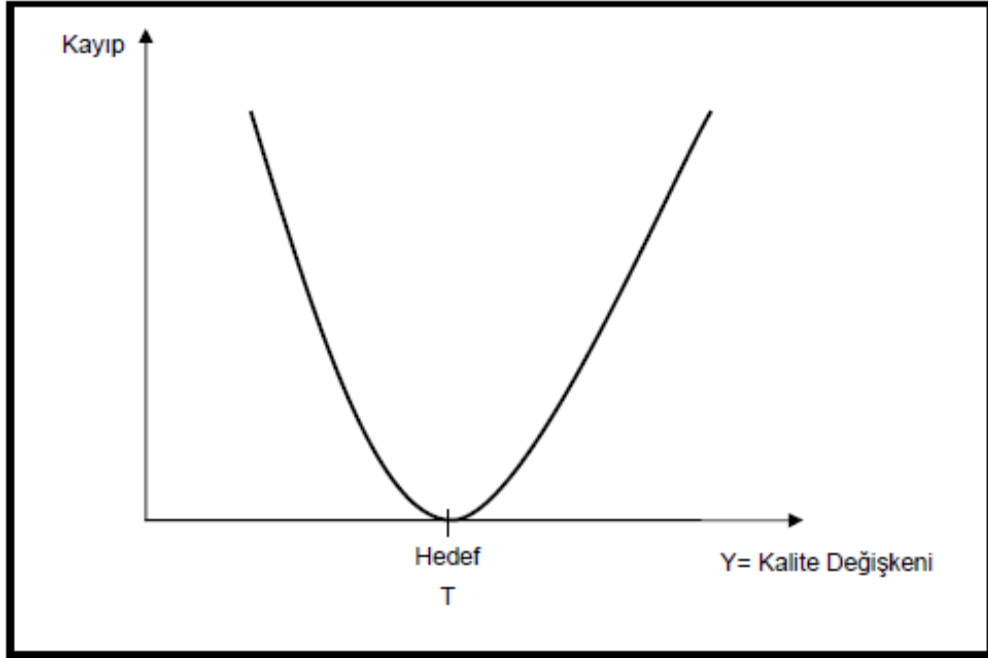
Taguchi’ nin kalite anlayışı, kalite ile maliyet arasında ilişki kurmayı sağlamıştır. Kalite-maliyet ilişkisi sadece üreticiyi ilgilendiren bir ilişki değil, müşteriye ve toplumu da ilgilendiren bir ilişkidir. Taguchi kaliteyi; ürünün müşteriye gönderildikten sonra, toplumda meydana getirdiği kayıpla değerlendirmiştir. Bu kayıp azaldıkça ürünün kalitesi artış göstermektedir [44].

Taguchi' nin kayıp fonksiyonu, hedeflenen değerden sapmanın maliyetini değerlendirebilme imkanı sağlamaktadır. Geleneksel kalite kontrolde parçalar, hedef değerden sapmalarına bakılmaksızın, standart sınırlar içinde olup olmadıklarına göre değerlendirilir. Parçanın değeri sınırın dışındaysa, parça yeniden işleme veya hurdaya sevk edilir; içindeyse kabul edilir. Firma açısından kayıp ya tamdır ya sıfırdır. Taguchi, bu geleneksel görüşün gerçeği aksettirmedeğini düşünerek karesel kayıp fonksiyonu denilen kayıp fonksiyonunu (Şekil 3.3) geliştirmiştir. Bu şekilde, yatay eksen hedeften sapmanın miktarını, dikey eksen parasal kaybı temsil eder. Kayıp, ürünün fabrika çıkışından sonra oluşan tüm kaybın toplamıdır. Buna iadeler, garanti talepleri, müşterinin tamir masrafları gibi maliyetler dahildir. Hedef değerden sapma arttıkça, sapmanın karesi oranında kayıp artmaktadır [35]. Taguchi, kayıp fonksiyon denklemini Eşitlik 2' deki gibi ifade etmiştir [36]:

$$\text{Kayıp } (L) = k (y-T)^2 \quad (2)$$

Denklemden;

- T :Nominal ya da hedef değer
 y :Değişkenin ölçülen gerçek değeri
 k :Sapmayı para birimine çeviren bir katsayı



Şekil 3.3 Taguchi kayıp fonksiyonu

Gerçek ölçü değeri ile hedef değer arasındaki fark (yani varyasyon), topluma karesel şekilde artan bir zarar olarak dönmektedir. Amaç hedeften sapmaları en küçük değere düşürerek varyansı azaltmaktır [28].

Taguchi' nin kayıp fonksiyonunda açıklanan hedeften sapma miktarının değerlendirilmesinin ne kadar önemli olduğu şu örnekle açıklanabilir: Ford Şirketi' nin 1980' lerdeki parça üretiminde hedef değerden sapmanın sonucunda oluşan değişkenliğin, işletmeye parasal kayıp olarak döndüğünü ortaya koymuştur. Ford Şirketi, imal etmekte olduğu otomobillere şanzıman üretmek üzere iki ayrı firmaya sipariş vermiştir. Tedarikçi firmalardan biri Ford Şirketi' nin A.B.D.'deki kendi üretim tesisi, diğeri ise Japon Mazda firmasıdır. Her iki firma da şanzımanları, Ford'un spesifikasyonlarına uygun olarak üretilip teslim ederler. Garanti süresi içinde şanzıman sorunları meydana gelerek tüketicilerin garanti talepleri ortaya çıkmaya başlar. Ford yetkilileri sorunlu şanzımanları üretici firmaya göre sınıflandırdıklarında, A.B.D firmasının ürettiği parça grubunun sayısal olarak diğerinden birkaç kat daha fazla arıza oluşturduğunu görürler. Bunun üzerine parçaların bazı kritik performans değerlerinin olasılık dağılımlarını hesaplarlar. Burada her iki firmanın ürettiği parçaların performans ortalamaları aynı olmakla birlikte, A.B.D firmasının parçalarının performanslarının standart sapması, dolayısıyla varyansı Mazda' ninkilerden daha fazladır. Bu durumda A.B.D firmasının parçaları daha sık arıza yapıp Ford' un maliyetini arttırmaktadır [45].

3.2.4. PERFORMANS KARAKTERİSTİĞİ

Performans karakteristiği, bir ürün veya prosesin kalitesini belirleyen bir özelliktir. Taguchi metodunda amaç, bu performans karakteristiği ile hedef değer etrafındaki değişkenliği azaltmaktır. Bir ürünün birden fazla performans karakteristiği olabilir. Bu karakteristiklerin her biri, ürünün ayrı bir özelliğini simgelemektedir. Bu özellikler içinden hem tüketici ihtiyaçlarına hem de ürünün kullanım amaçlarına en uygun olanı performans karakteristiği olarak seçilmelidir. Mesela televizyondaki görüntünün netliği performans karakteristiğine bir örnek olarak verilebilir [36].

Performans karakteristiğinin ideal değeri, hedef değer olarak adlandırılır. Yüksek kalitedeki bir ürün, hem ekonomik ömrü boyunca hem de farklı çalışma koşulları altında, fonksiyonunu daima hedef değer civarında yerine getirir.

Performans değişkenliği; performans karakteristiğinin hedef değer civarındaki değişkenliği olarak tanımlanır [46]. Kalitedeki çok küçük değişikliklerin belirlenebilmesi için performans karakteristiğinin sürekli olarak ölçülmesi gereklidir. Bazı durumlarda performans karakteristiğinin ölçümleri sürekli olarak yapılamayabilir. Bu gibi durumlarda, yaklaşık bir sürekli dağılım elde edebilmek için, ölçüm değerlerinin sayısı artırılmalıdır [36].

3.2.5. PERFORMANS İSTATİSTİĞİ

Performans istatistiği; kontrol edilebilen faktörlerin her birine karşılık gelen ve farklı seviyelerin karşılaştırılarak en uygun faktör-seviye kombinasyonunun seçilmesini sağlayan, bir değerlendirme metodu olarak tanımlanabilir.

Performans karakteristiği üzerinde kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini ölçmek için kullanılan performans istatistiklerinden bir tanesi ‘Sinyal/Gürültü Oranı’ (S/N) dır [36]. Bu ifade de sinyal, sistemin verdiği ve ölçülmek istenen gerçek değeri, gürültü ise ölçülen değer içerisindeki istenmeyen faktörleri ifade etmektedir [47]. Gürültü faktörleri, ürünün performans karakteristiklerinin hedef değerlerden sapmasına neden olan değişkenlerdir. Bu sebeple gürültünün sisteme etkisinin minimize etmesi gerekir.

S/N oranı verilerin anlaşılabilirliğini kolaylaştırmak ve toplanabilirliğini sağlamak için kullanılır. S/N oranı ile performans karakteristiğinin ölçülmesi, ortalama veya standart sapmanın tek tek kullanılmasına göre daha dengeli ve güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Bu sayede ortalama ile standart sapma aynı analiz tekniği ile analiz edilmiş olur. S/N oranı ile hem ortalama hem de ortalamanın etrafındaki değişkenlik kontrol edilebilmektedir.

Taguchi, mühendislik uygulamalarında kullanılmak üzere 60’ ın üzerinde S/N oranı tanımlamıştır. Taguchi geliştirdiği S/N oranlarını, uygulamadaki problemin hedef türüne göre ayırmış ve her biri için farklı bir S/N oranı belirlemiştir. Taguchi deney tasarımı elde edilen deney sonuçları sinyal gürültü (S/N) oranlarına dönüştürülerek değerlendirir. Deney sonuçları S/N oranına çevrilirken hedefe göre ‘*Hedef Değer En Büyük En İyi, Hedef Değer En Küçük En İyi, Nominal Değer En İyi*’ şeklinde hesaplanır. En fazla kullanılan üç tanesi aşağıda verilmektedir [35]:

- **Hedef Değer En büyük - En iyi:** Bu durumda (güç, mukavemet v.b) y’ nin hedef değeri sonsuzdur ve S/N oranı Eşitlik 3’ teki gibi tanımlanır. Formül Eşitlik 3’ te verilmiştir.

$$S/N = -10 \log \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \quad (3)$$

- **Hedef Değer En Küçük – En iyi:** Bu tür problemlerde, (gürültü, zararlı maddeler, kirlenme v.b) performans karakteristiği y’ nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda S/N Eşitlik 4’ teki verildiği gibi tanımlanır. Formül Eşitlik 4’ te verilmiştir.

$$S/N = -\log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (4)$$

- **Nominal Değer – En İyi:** Bu tür problemlerde (ürün boyutları, elektrik voltajı v.b) y için belli bir hedef değer verilmiştir. Formül Eşitlik 5' te verilmiştir.

$$S/N = 10\log\left(\frac{\overline{y^2}}{s^2}\right) \quad (5)$$

Yukarıda S/N oranları için belirtilen eşitliklerde “y” performans karakteristiği değerini, “s²” varyansı, “y_i” performans karakteristiği i. değerini ve n ise deney sayısını ifade etmektedir. Hangi hedef kullanılırsa kullanılsın sonuçta elde edilen en büyük S/N oranı en iyi sonuçtur.

Bu üç denklemde amaç, S/N oranını maksimize etmektir. S/N oranının maksimize edilebilmesi için sinyalin artırılıp gürültünün azaltılması gerekmektedir [35].

3.2.6. DENEY TASARIMINDA TAGUCHİ YAKLAŞIMI

Deney tasarımı ve Taguchi metodu, ürün kalitesini ve proses performansını geliştirmek için kullanılan ileri düzeyde istatistik tekniklerdir.

Taguchi deney tasarımı [48]:

- ✓ Farklı parametrelerin, her birine karşılık gelen farklı seviyeleri için optimum kombinasyonu saptamak adına oldukça yararlı bir yöntemdir.
- ✓ Kaliteyi arttıran, maliyeti düşüren, araştırma-geliştirme faaliyetlerini hızlandıran bir tekniktir.
- ✓ Yeni bir ürün araştırmanın ve geliştirmenin yanında maliyetten ve zamandan kazanmayı sağlayan bir tekniktir.

Taguchi deney tasarımına göre bir çalışmada izlenecek adımlar şunlardır [49]:

1. Faktörlerin seçimi ve aralarındaki etkileşimlerin değerlendirilmesi
2. Faktörlerin her birine karşılık gelen seviyelerin belirlenmesi.
3. Doğru dengeli bir deney tasarımının seçilmesi.
4. Faktörlerin ve/veya aralarındaki etkileşimlerin dengeli deney düzenindeki kolonlarla eşleştirilmesi.
5. Deneylerin yapılması.
6. Sonuçların analizi edilmesi.
7. Doğrulama deneyinin veya deneylerinin yapılması.

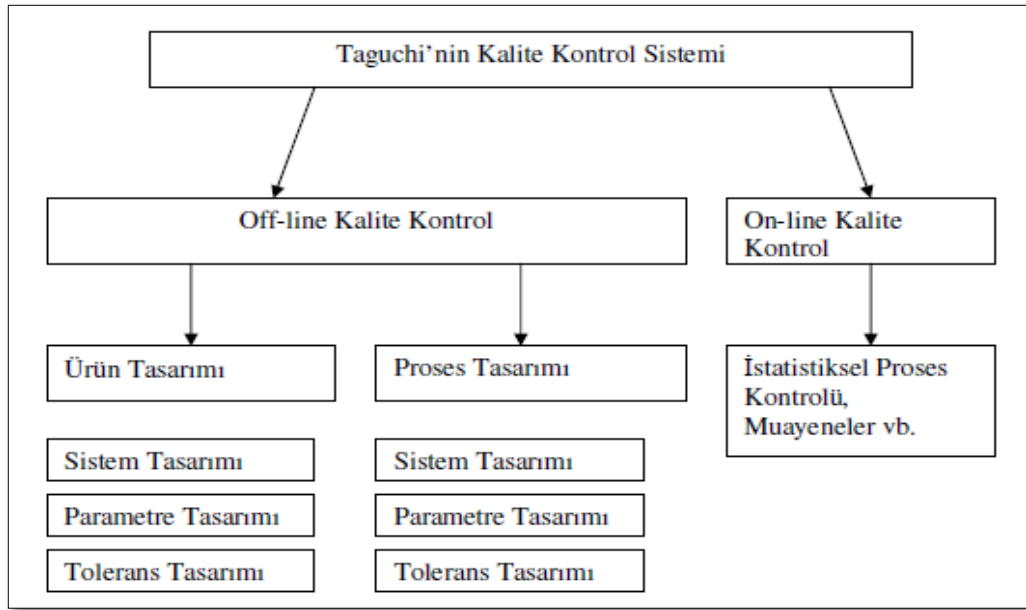
Japon mühendis Dr. Genichi Taguchi tarafından geliştirilen bu metotta kalite kontrol kavramı aşılıp kalitenin rolü sistem içinde genişletilmiştir. Bu metotla birlikte kaliteye yeni bir

bakış açısı kazandırılmıştır. Taguchi deneysel tasarım metodun getirdiği yenilikler ve avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [50,51]:

- Kalite geliştirme açısından tam anlamıyla formüle edilmiş bir yöntemdir.
- Sonuçlar deneylere dayandırılmaktadır.
- Değişkenlik sonucu ortaya çıkabilecek maliyetlere dikkat çekilir.
- Basitleştirilmiş bir tolerans analizine olanak sağlamıştır.
- Ortalamalar ve değişkenlikler ile ilgili çalışmalara süreklilik kazandırılmıştır.

3.2.7. TAGUCHİ' NİN KALİTE KONTROL SİSTEMİ

Kalitenin sağlanması için üretim öncesi süreç geliştirilmesi, üretim esnasında oluşan ve ürün kalitesine etki eden değişikliklerin giderilmesi gerekmektedir. Bunun için *Çevrim İçi (On-Line)* ve *Çevrim Dışı (Off-Line) Kalite Kontrol* olmak üzere (Şekil 3.4) iki farklı faaliyet alanı geliştirilmiştir [50].



Şekil 3.4 Taguchi' nin kalite sistemi

➤ Çevrim İçi (On-Line) Kalite Kontrol:

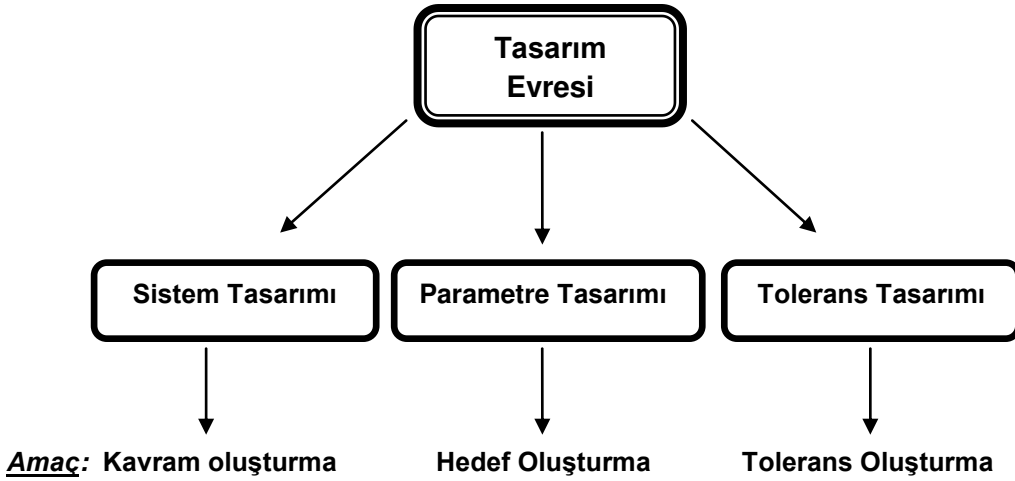
Ürünün imalatı esnasındaki (istatistiksel prosesin kontrolü, test ve muayeneler gibi) ve imalatı sonrasındaki (servis ve bakım gibi); kalite kontrol faaliyetleridir [50].

➤ **Çevrim Dışı (Off-Line) Kalite Kontrol:**

Müşteri isteklerinin ve beklentilerinin doğru olarak tanımlanması, müşteri beklentileriyle uyumlu ve ekonomik olarak üretilebilecek bir ürünün tasarımı, imalat için yöntem ve ekipmanların geliştirilmesi ile ilgili faaliyetleri içermektedir [39]. Taguchi Metodu, Off-Line Kalite Kontrol içinde ürün ve proses tasarımı aşamalarını kullanmaktadır.

- **Ürün tasarımı aşamasında;** mühendislik bakış açısı ve teknik bilgiyi kullanarak müşteri ihtiyaçlarını karşılayacak şekilde bir ürün geliştirilir veya mevcut üründe değişiklik/değişiklikler yapılır.
- **Proses tasarımı aşamasında;** ürün tasarımı aşamasında ürün hakkındaki verilerden ve mevcut imalat teknolojisinden yararlanarak uygun imalat süreci seçilir.

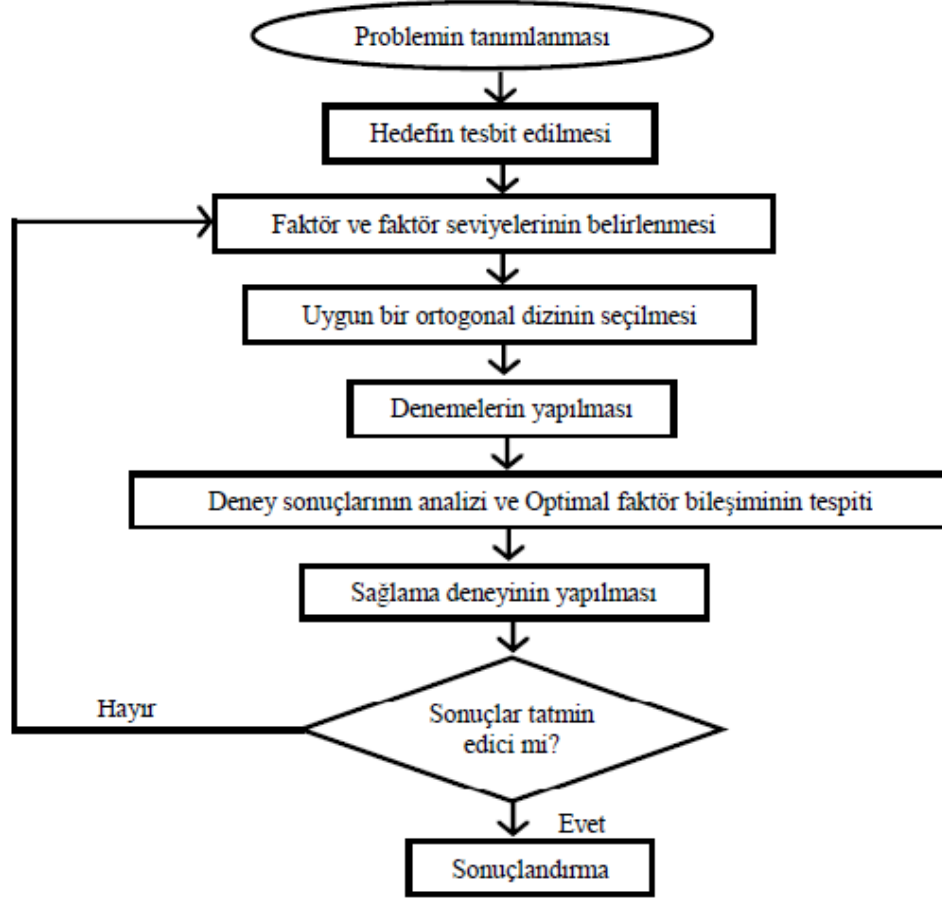
Taguchi, istenilen kalite düzeyine ulaşmak için çevrim dışı kalite kontrolü; '*sistem tasarımı*', '*parametre tasarımı*' ve '*tolerans tasarımı*' olarak geliştirmiştir [50]. Tasarımın üç aşaması Şekil 3.5' te verilmiştir.



Şekil 3.5 Tasarımın üç aşaması [52]

- **Sistem Tasarımı:** Taguchi çevrim dışı (Off-Line) kalite kontrol stratejisinin ilk aşamasıdır. Sistem tasarımında amaç; en ideal kaliteyle ve en düşük maliyetle belirlenen tolerans sınırları içerisinde üretilecek ürün için bir sistem tasarlamaktır. Bu aşamada eldeki bütün materyaller değerlendirilir, mevcut teknolojik yenilikler araştırılır, sistem içerisinde kullanılabilirliği üzerine fizibilitesi yapıldıktan sonra gerekli malzeme, ekipman ve üretim teknolojisi belirlenir [52].
- **Parametre Tasarımı:** Taguchi'ye göre ürün kalitesinin en belirleyici aşaması parametre tasarım aşamasıdır. Parametre tasarımında amaç, üründe ve proseste değişkenlik

(varyasyon) meydana getiren kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin optimum koşulları seçilerek varyasyonu minimuma indirmektedir. Bu aşamada, ürün performansını etkileyen faktörleri ve performans üzerindeki etkilerini belirlemek için D.T. yöntemi kullanılır. Amaç, ürün kalitesini etkileyen faktörlerin etkisini kontrol altına almaktır. Bu aşama *Sağlam Tasarım (robust tasarım)* olarak tanımlanır [44]. Parametre tasarımı, süreç iyileştirme ve geliştirme adımı olarak da ifade edilebilir. Şekil 3.6' da parametre tasarımı akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.6 Parametre tasarımı akış şeması [52]

- **Tolerans Tasarımı:** Parametre tasarımının yetersiz kaldığı durumlarda varyasyonu azaltmak için üçüncü aşama olan tolerans tasarımı uygulanır. Tolerans tasarımı parametre çalışmaları sonucu istenilen hedefe ulaşamadığı takdirde yapılan ilave çalışmalardır. Bu aşamada gözlenen değerlerden faydalanılarak ürünün hedef değerden sapmasına neden olan kayıplar bulunur ve oluşan sapmalar azaltılır [26,28].

3.2.8. TAGUCHİ METODUNUN DENEY TASARIMI AŞAMALARI

Taguchi metodunu bir ürün veya süreçte başarılı bir şekilde uygulayabilmek için sistematik bir yaklaşım izlemek gerekir.

Taguchi metodunun deneysel tasarım adımları şunlardır [36]:

1. Problemin belirlenmesi.
2. Performans karakteristiğinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi.
3. Performans karakteristiğini etkileyen faktörlerin ve seviyelerin belirlenmesi.
4. Faktörlerin kontrol edilebilen-kontrol edilemeyen faktörler olarak ayrılması ve etkileşimlerin belirlenmesi.
5. Uygun ortogonal dizinin seçilmesi ve faktörlerin bu dizinlere atanması.
6. Performans istatistiklerinin belirlenmesi.
7. Deneylerin yapılması, tekrar edilmesi ve sonuçların kaydedilmesi.
8. Verilerin analizi.
9. Doğrulama deneyinin yapılması.

1. **Problemin belirlenmesi:**

Çalışmaya başlarken sistemdeki problemin tam olarak belirlenip net bir şekilde ifade edilmesi gerekmektedir. Problemin belirlenmesi, ilk olarak basit gibi görünse de çok önemli ve dikkat edilmesi gereken bir basamaktır [28,36].

2. **Performans karakteristiğinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi:**

Bu aşama, performans karakteristiklerinin ve deney tamamlandığında ulaşılmak istenen sonucun tanımlanmasını içerir. Performans karakteristiği, müşteri tarafından talep edilen niteliklerin yerine getirilmesinde ürünün kalitesini belirleyen bir özelliktir. Aynı zamanda belirlenen performans karakteristiğinin ölçümü için gerekli aletlerin seçimi yapılarak ölçme metotları belirlenir [36,52].

3. **Performans karakteristiğini etkileyen faktörlerin ve seviyelerinin belirlenmesi:**

Bu aşamada, hedef değerden sapmaların kaynakları araştırılır. Sapmalara neden olan bu kaynaklar '*faktör*' olarak tanımlanır. Ürün performansına etki eden faktörler belirlenirken, deney tasarımcısı daha önceden bu konu ile ilgili yapılan çalışmalara ve kendi bilgi birikimine dayanarak hedef değerden sapmalara neden olabileceğini düşündüğü faktörleri seçer. Faktörler belirlendikten sonra faktörlerin seviye sayıları da belirlenir [36].

4. Faktörlerin kontrol edilebilen - kontrol edilemeyen (gürültü) faktörler olarak ayrılması:

Bu aşamada seçilen faktörler, kontrol edilebilen faktörler ve kontrol edilemeyen faktörler (gürültü) olarak ayrılırlar. Kontrol edilebilir faktörler, ürün ya da proses üzerinde etkili olduğu varsayılan girdilerdir. Kontrol edilemeyen faktörler (gürültü) ise sistem üzerinde etkili olan sıcaklık, nem gibi kontrol edilmesi güç ya da kontrol edilmesi düşünülmeyen faktörler olarak tanımlanır. Gürültü faktörleri kısa bir süreliğine kontrol altında tutulabilir ancak sürekli kontrolleri oldukça pahalıdır [28]. Taguchi metodu, kontrol edilebilen faktörleri kullanarak kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini azaltmaya çalışır.

5. Uygun ortogonal dizinin seçilmesi ve faktörlerin bu dizinlere atanması:

Kontrol edilebilen faktörlerin optimum değerlerini belirlemek için parametre sayısına ve parametre seviyesine bağlı olarak tasarlanmış dizinlere '*ortogonal diziler*' denir. Ortogonal dizi, dengelenmiş dizi anlamında kullanılmaktadır. Ortogonal dizi kullanımı, Taguchi' ye özel olmayıp sadece, Taguchi tarafından kullanımı basitleştirmiştir [44].

Ortogonal dizi ile bir deneyde birden fazla parametre ve parametrelerin her birine karşılık gelen seviyelerin etkisi ölçülebilmektedir. Ortogonal diziler; kontrol edilemeyen faktörlerin etkilerini minimize, kontrol edilebilen faktörlerin etkilerini ise maksimize etmek için kullanılmaktadır. Ortogonal diziler, parametre seviyelerini teker teker değiştirmek yerine eş zamanlı değiştirmeyi önermektedir. Ortogonal dizilere tasarım matrisi de denilmektedir. Ortogonal dizi, ürünün ortalamasında ve varyansında etkili olan birçok faktörle, aynı anda ve daha kısa sürede çalışmayı sağlamaktadır [50]. Genel olarak gösterimi Eşitlik 6'daki gibidir.

$$L_d(a)^k \text{ ya da } L_d \quad (6)$$

d: Toplam deney sayısı,

k: Faktör sayısı

a: Faktörlerin düzey sayısı

L: Ortogonal dizi

Genel olarak kullanılan diziler, 2 seviyeliler için L4, L8, L16, L32 ve 3 seviyeliler için L9, L18, L27' dir [32]. Taguchi' ye göre ortogonal dizi seçim tablosu Tablo 3.3' te yer almaktadır. Örneğin; 2 seviyeli 7 faktörden oluşan tam faktöriyel deneyde deney sayısı $2^7=128$ olmaktadır. Taguchi tarafından geliştirilen L8 dizisi ile 128 olan deneme sayısı 8' e düşer ve bu 8 deney sonucunda istenilen analizler yapılabilir. Böylece $128-8=120$ deney yapmak için harcanan zamandan ve maliyetten tasarruf edilmektedir. Aynı zamanda istatistiksel açıdan proseslerin ya

da tasarımların daha az parametre ile de uygun olarak ifade edilebileceği göz önünde alındığında, tam faktöriyel tasarım ile deney yapmanın çok da gerekli olmadığı bir gerçektir [52].

Tablo 3.3 Taguchi ortogonal dizi seçim tablosu [32]

		SEVİYE SAYISI																
		2				3				4				5				
PARAMETRE SAYISI	P=2	S=2	L4	P=2	S=3	L9	P=2	S=4	L' 16	P=2	S=5	L25						
	P=3	S=2		P=3	S=3		P=3	S=4		P=3	S=5							
	P=4	S=2		P=4	S=3		P=4	S=4		P=4	S=5							
	P=5	S=2		L8	P=5		S=3	L18		P=5	S=4							L' 32
	P=6	S=2	P=6		S=3	P=6	S=4		P=6	S=5								
	P=7	S=2	P=7		S=3	P=7	S=4		P=7	S=5								
	P=8	S=2	P=8		S=3	P=8	S=4		P=8	S=5								
	P=9	S=2	L11	P=9	S=3	L27	P=9	S=4		P=9	S=5							
	P=10	S=2		P=10	S=3		P=10	S=4		P=10	S=5							
	P=11	S=2		P=11	S=3					P=11	S=5							
	P=12	S=2		P=12	S=3					P=12	S=5							
	P=13	S=2	L16	P=13	S=3	L36												
	P=14	S=2		P=14	S=3													
	P=15	S=2		P=15	S=3													
	P=16	S=2		P=16	S=3													
	P=17	S=2	L32	P=17	S=3													
	P=18	S=2		P=18	S=3													
	P=19	S=2		P=19	S=3													
	P=20	S=2		P=20	S=3													
	P=21	S=2		P=21	S=3													
	P=22	S=2		P=22	S=3													
	P=23	S=2		P=23	S=3													
	P=24	S=2																
	P=25	S=2																
	P=26	S=2																
	P=27	S=2																
	P=28	S=2																
	P=29	S=2																
	P=30	S=2																
	P=31	S=2																

En uygun ortogonal dizinin seçimini yapabilmek için faktör grubunun toplam serbestlik derecesine bakılır. Toplam serbestlik derecesine 1 eklenir ve ortogonal dizilerden hangisine uygunsa o tercih edilir. Toplam serbestlik derecesi deneme sayısından büyük veya eşitse bir üst dizi uygun olmaktadır. Şayet hiçbirine eşit olmayıp herhangi ikisinin arasında kalıyorsa bir üstteki dizin seçilir [50].

Her bir faktörün serbestlik derecesi, seviye sayısından bir eksiktir. Formüller Eşitlik 7, Eşitlik 8 ve Eşitlik 9' da verilmiştir.

$$V_A = k_A - 1 \quad (7)$$

$$V_{A \times B} = (V_A)(V_B) \quad (8)$$

$$V_T = N - 1 \quad (9)$$

V_A : A faktörünün serbestlik derecesi K_A : A faktörünün kademe sayısı
 V_T : Dizinin toplam serbestlik derecesi N : Dizinin toplam veri sayısı
 $V_{A \times B}$: A ile B interaksiyonunun serbestlik derecesi

Örneğin 2 seviyeli 3 faktörün olduğu bir deney tasarımı uygulamasında, toplam serbestlik derecesi $1+1+1=3$ olacaktır. Bu durumda yapılacak deney sayısı en az 4 olmalıdır. Buna karşılık gelen ortogonal dizin ise $L_4 (2^3)$ ortogonal dizini olacaktır.

6. Performans istatistiklerinin belirlenmesi

Bu aşamada performans istatistiğinin, performans karakteristiğinin özelliklerine uygun olarak seçilmesi gerekir. Deneyler yapıldıktan sonra elde edilecek verilerin analizi, seçilen performans istatistiklerine göre yapılmaktadır. Taguchi deney tasarımı en çok kullanılan performans istatistiği S/N oranıdır. Bu aşamada, S/N oranının performans karakteristiklerinin hedef değerine ve yapısına göre farklı tipleri bulunmaktadır [36].

7. Deneylerin yapılması, tekrar edilmesi ve sonuçların kaydedilmesi

Ortogonal dizin seçilerek kolonlara faktörlerin ve seviyelerin ataması yapıldıktan sonra deneyler fiilen gerçekleştirilir. Deneyden sonra her deneme en az bir kez tekrar edilmelidir. Deneyde hata payını azaltmak için tekrar deneyleri yapılmalıdır. Her bir deneme için birden fazla tekrar yapılması, deney ortalamasında meydana gelebilecek küçük değişkenlerin saptanması ve deneyin güvenilirliğinin artırılması açısından faydalı olmaktadır [28,36].

8. Verilerin analizi

DeneySEL çalışmalarından elde edilen gözlem değerlerinden, veri analizlerinin yapılabilmesi için *sütun farkları*, *varyans analizi* ve *faktör etkilerinin grafiksel gösterimi metotları* kullanılır [36].

➤ **Sütun farkları metodu:** Taguchi tarafından kullanılan basitleştirilmiş bir varyans analizi yöntemidir. Sütun farkları metodu her bir sütun için 1. düzeyin kullanılması ile ortaya çıkan deney sonuçları toplamının, 2. düzeyin kullanılması ile ortaya çıkan deney

sonuçları toplamından çıkarılması esasına dayanır. Bu metot ile her bir sütun için sayısal bir değer elde edilir. Bu değerın büyüklüğü, ilgili sütunda incelenen faktör ya da seviyenin etki derecesine karar verir [28].

➤ **Varyans (ANOVA) analizi (Analysis of Variance):** Varyans analizi, test edilen faktör ve etkileşimlerin ortalama performansları arasındaki farklılığı ortaya koymak için kullanılan istatistiksel bir metottur [26].

Varyans analiz metodu 1930'larda İngiliz istatistikçi Fisher tarafından geliştirilmiştir. Varyans analizi tek faktörlü, iki faktörlü ve çok faktörlü olmak üzere geniş bir kullanım yelpazesi sunmaktadır [52]. Varyans analizi; serbestlik derecesi, kareler toplamı, ortalama kareler (varyans) ve F testi değerlerinin hesaplanmasıyla bulunur [36].

i. **Kareler Toplamı (Varyasyon):** Toplam Varyans; performans karakteristiğini etkileyen faktörlere göre varyasyon, bu faktörlerin etkileşimlerine göre varyasyon, hataya göre varyasyon olmak üzere 3 gruba ayrılır.

✓ A ve B gibi iki faktör ve bu faktörler arasında bir etkileşim bulunuyorsa toplam varyasyon Eşitlik 9' daki gibi yazılır. Diğer formüller Eşitlik 10, Eşitlik 11 ve Eşitlik 12' de verilmiştir.

$$GKT = KT_A + KT_B + KT_{A \times B} + KT_e \quad (9)$$

- **GKT:** Genel kareler toplamı
- **KT_A:** A faktörüne ait kareler toplamı
- **KT_e:** Hata kareler toplamı
- **KT_{AxB}:** B faktörlerinin etkileşim faktörüne ait kareler toplamı

$$GKT = \left[\sum_{i=1}^n y^2 \right] - \frac{T^2}{N} \quad (10)$$

$$KT_A = \left[\sum_{i=1}^k \left(\frac{A_i^2}{n_{A1}} \right) \right] - \frac{T^2}{N} \quad (11)$$

$$KT_{A \times B} = \left[\sum_{i=1}^e \frac{(A \times B)_i^2}{n_{A \times B1}} \right] - \frac{T^2}{N} - KT_A - KT_B \quad (12)$$

- **N** : Gözlemlerin toplam sayısı
- **y_i** : i. Gözlem değeri
- **T** : Tüm gözlemlerin toplamı
- **kA** : A faktörünün seviye sayısı

- A_i : A_i seviyesindeki gözlemlerin toplamı
- n_{Ai} : A_i seviyesi altındaki gözlem sayısı
- c : Etkileşim faktörlerinin kombinasyon sayısı
- $(A \times B)_i$: A ve B faktörlerinin i . koşulu altındaki verilerin toplamı

ii. **Serbestlik Derecesi:** Bir sonuca varabilmek için yapılması gereken bağımsız karşılaştırmaların sayısı olarak tanımlanabilir [52]. Eşitlik 13' de verilmiştir.

$$Sd_T = Sd_A + Sd_B + Sd_{A \times B} + S_{de} \quad (13)$$

Sd_T : Toplam serbestlik derecesi $Sd_{A \times B}$: $A \times B$ faktörünün serbestlik derecesi
 Sd_e : Hata serbestlik derecesi Sd_A : A faktörünün serbestlik derecesi

- ✓ Toplam serbestlik derecesi, deneme sayısından bir eksiktir. Eşitlik 14' te verilmiştir.

$$Sd_T = N - 1 \quad (14)$$

- ✓ Bir faktör ya da sütunun serbestlik derecesi, seviye sayısından bir eksiktir. Eşitlik 15' te verilmiştir.

$$Sd_A = k_A - 1 \quad (15)$$

- ✓ Etkileşimin serbestlik derecesi ise etkileşim faktörlerinin serbestlik derecelerine eşittir. Eşitlik 16' da verilmiştir.

$$Sd_{A \times B} = (Sd_A) \cdot (Sd_B) \quad (16)$$

- ✓ Hata serbestlik derecesi ise toplam serbestlik derecesinden, tüm faktörlerin ve etkileşimlerin serbestlik derecesinden çıkartılması ile bulunur [36,52]. Eşitlik 17' de verilmiştir.

$$Sde = Sd_T - Sd_A - Sd_B - Sd_{A \times B} \quad (17)$$

- ✓ Denemelerin tekrarları söz konusu olduğunda ise toplam serbestlik derecesi Eşitlik 18' deki gibi hesaplanır.

$$Sd_T = (\text{Deneme sayısı}) \cdot (\text{Tekrar sayısı}) - 1 \quad (18)$$

- ✓ **Ortalama Kareler (Varyans):** Varyans analiz hesaplarının bir diğer tanımlayıcı istatistiği ise ortalama karelerdir. Faktör varyansları; faktörlerin kareler toplamının, faktörlerin serbestlik derecesine bölünmesi ile bulunur. Eşitlik 19' da verilmiştir.

- A faktörünün varyansı;

$$v_A = \frac{KT_A}{Sd_A} \quad (19)$$

Hata varyansı; hatanın kareler toplamının, hatanın serbestlik derecesine bölünmesiyle bulunmaktadır. Eşitlik 20' de verilmiştir. Hata varyansı, hata (kontrol edilemeyen) faktörlerinden kaynaklanan değişimin ölçüsüdür. Aynı zamanda deneylerdeki ölçüm hatalarını da kapsamaktadır [36].

$$v_e = \frac{KT_C}{Sd_C} \quad (20)$$

- iii. **F Testi:** Deneyler yapıp veriler elde edildikten sonra varyans analizi tablosu oluşturulur. Hangi faktörlerin sistem üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirlemek için F testi uygulanır. F testi uygulanırken hesaplanan F değerleriyle, istenen güven düzeyindeki F_{tablo} değerleri karşılaştırılır. F değeri tablodaki değerden büyükse $1-\alpha$ güvenle kabul edilir. Varyans analizi (ANOVA) tablosundan elde edilen F değeri, faktör ya da etkileşim varyansının hata varyansına oranıdır [36,50].

- A faktörüne ait F değeri Eşitlik 21' de verilmiştir.

$$F_A = \frac{v_A}{v_e} \quad (21)$$

$F_{\text{tablo}}: f_{\alpha, v_1, v_2}$

α : Anlamlılık düzeyi

v_1 : Faktörün serbestlik derecesi

v_e : Hata serbestlik derecesi

F değeri tablosu standart olarak bilinen bir tablodur. F- tablolarından F oranı bulunurken seçilen güven düzeyi için payın ve paydanın serbestlik derecesine ihtiyaç vardır. Deneydeki bir parametrenin serbestlik derecesi “pay”, hatanın serbestlik derecesi ise “payda” olarak hesaba katılır. Tablo 7.1' de verilen % 95 düzeyindeki güven aralığı tablosunda bu verilere karşılık gelen değer seçilir [32].

➤ **Faktör etkilerinin grafiksel gösterim metodu:** Faktör ve etkileşimlere ait farklı seviyelerdeki gözlem değerleri, performans istatistiklerine göre belirlenmektedir. Düşük ve yüksek seviyedeki her faktörün performans istatistiği değeri grafikte işaretlenmektedir.

Grafiklerin incelenmesi sonucu amaçlar doğrultusunda en uygun faktör-seviye kombinasyonu seçilmektedir [36].

9. Deney sonuçlarının yorumlanması

Deney sonucunda elde edilen verilerin yorumlanmasında '*katkı yüzdesi*', '*ortalamanın tahmini*' ve '*tahmin edilen ortalama etrafında güven aralığı*' kullanılır [36].

- **Katkı yüzdesi:** Yapılan deneyde gözlenen her bir faktör ve etkileşime yüklenen toplam değişkenlik oranı katkı yüzdesi olarak ifade edilmektedir. Katkı yüzdesi önemli faktörlerin karelerinin toplamının bir fonksiyonudur.

✓ Bir faktör veya etkileşimin varyansının, aynı zamanda hata varyansını da içerdiği kabul edilmektedir. Eşitlik 22' de verilmiştir.

$$V_A = V_A' + V_e \quad \text{ve} \quad V_A' = V_A - V_e \quad (22)$$

- V_A' : A faktörüne ait beklenen varyans

✓ A faktörünün varyansı için gerekli formüller Eşitlik 23, Eşitlik 24, Eşitlik 25 ve Eşitlik 26' da verilmiştir.

$$v_A = \frac{KT_A}{Sd_A} \quad (23)$$

$$v_A' = \frac{KT_A'}{Sd_A'} \quad \text{ise} \quad (24)$$

$$\frac{KT_A'}{Sd_A'} = \frac{KT_A}{Sd_A} - V_e \quad (25)$$

$$KT_A' = KT_A - (V_e) (Sd_A) \quad (26)$$

- KT_A' : A faktörüne göre kareler toplamının beklenen değeri
- V_e : Hata varyansı

✓ Buradan toplam varyanstaki katkı yüzdesi (P) hesaplanabilir. A faktörü için katkı yüzdesi Eşitlik 27' deki gibi bulunur.

$$P_A = \frac{KT_A'}{GKT} \times 100 \quad (27)$$

Hata katkı yüzdesinin düşük çıkması, deney tasarımında hiçbir faktörün etkisinin gözden kaçırılmadığını, hata katkı yüzdesinin yüksek çıkması ise bazı önemli faktörlerin etkisinin deneylere dahil edilmediğini göstermektedir [36].

- **Ortalamanın tahmini:** Belirlenen en iyi faktör-seviye kombinasyonu için, beklenen tahmini değerin hesaplanabilmesini sağlar. Belirlenen kombinasyondaki faktör-seviyelerin ortalama değerleri Eşitlik 28' e göre hesaplanır [46].

$$\mu_{A_1B_2} = A_1 + B_1 - (n-1) \bar{T} \quad (28)$$

n :Belirlenen faktör-seviye kombinasyondaki faktör sayısı

T :Seçilen faktör-seviye kombinasyonundaki faktörlerin tüm seviyelerinin ortalaması

- **Tahmin edilen ortalama etrafında güven aralığı:** Ortalamanın tahmini (μ), deneyden elde edilen sonuçların ortalamalarına dayanan bir nokta tahminidir. Güven aralığı, belirlenen güven düzeyinde gerçek ortalamanın arasına düşmesi beklenen maksimum ve minimum değerlerdir. Güven düzeyi istatistiksel anlamda hata payının bırakılması anlamına gelmektedir [46].

✓ Ortalama etrafındaki güven aralığı Eşitlik 29 ve Eşitlik 30' daki formüller ile hesaplanır [46].

$$G.A = \sqrt{F_{a,sdt,sde} \cdot V_e \left[\frac{1}{n_{off}} + \frac{1}{r} \right]} \quad (29)$$

$$n_{off} = \frac{N}{1+c} \quad (30)$$

- ***c*** : μ bulunurken kullanılan tüm faktörlerin toplam serbestlik derecesi
- ***r*** : Yapılan doğrulama deneyi sayısı
- ***sd_T*** : Ortalamaya ait serbestlik derecesi olup daima 1 dir.
- ***Sd_e*** : Hata serbestlik derecesi
- ***V_e*** : Hata varyansı
- ***N*** : Deney sayısı

10. Doğrulama deneyinin yapılması

Bu son basamakta deney, analiz sonucunda belirlenen en iyi şartlar altında tekrarlanır. Doğrulama deneyleri sonucunda elde edilen değerler, beklenen güven aralığının içinde ise bulunan faktör-seviye kombinasyonu en iyi performans karakteristiği değerini veren kombinasyon olur. Böylece Taguchi deney tasarımı amacına ulaşır. Ancak doğrulama deneyi sonuçları belirlenen güven aralığı değerleri içerisinde değilse o zaman yapılan deney tasarımında bir başarısızlık vardır. Bu durumda proses tekrar incelenip hatalar tespit edilmeye çalışılır [36].

3.2.9. TAGUCHİ METODUYLA İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETLERİ

Doğan ve Yartaşı (2013), ‘ H_3PO_4 Çözeltilerinde Uleksitin Çözünmesinin Optimizasyonu’ adlı çalışmasında Taguchi metoduyla uleksitin fosforik asit içerisinde çözünmesinin optimum koşullarını belirlemiştir. Deneyde kullanılan parametreler; reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, fosforik asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi, tanecik boyutu ve karıştırma hızıdır. Optimizasyon çalışmaları için 5 parametre ve her bir parametreye karşılık gelen 6 farklı seviye için $L_{25}(5^6)$ ’li Ortogonal dizini kullanmıştır. Optimum koşullar; reaksiyon sıcaklığı $60^\circ C$, katı-sıvı oranı $0,15 \text{ g.mL}^{-1}$, fosforik asit konsantrasyonu $0,70 \text{ M}$, tanecik boyutu $(-850+452) \mu\text{m}$, reaksiyon süresi 30 dakika and karıştırma hızı 200 rpm olarak bulmuştur. Bu optimum koşullar altında uleksitin fosforik asit içerisindeki çözünmesi % 100 olarak tespit edilmiştir [53].

Abalı ve arkadaşları (2011), “Dolomit Cevherinin HCl İçerisindeki Çözünmesinin Optimizasyonu” adlı çalışmasında dolomit ($CaCO_3MgCO_3$) cevherinin HCl çözeltisinde çözünmesinin optimum olduğu koşulları belirlemek için Taguchi yöntemini kullanmıştır. Deney parametreleri reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Deneyde 5 parametre ve her bir parametreye karşılık gelen 5 farklı seviyeyi incelemek için 3125 deneme yapılarak ulaşılabilecek sonuçlara, $L_{25}(5^5)$ ’li ortogonal dizi ile 25 deneme yaparak ulaşılmıştır. Taguchi yönteminin uygulanması sonucunda optimum koşullar; reaksiyon sıcaklığı $50^\circ C$, katı-sıvı oranı % 2, asit konsantrasyonu 20 g/cm^3 (2 mol/dm^3), karıştırma hızı 450 rpm, reaksiyon süresi 5 dakika olarak tespit etmiştir. Bu optimum koşullar altında dolomitin HCl çözeltisinde çözünme miktarı % 83 olarak hesaplanmıştır [54].

Demir ve Dönmez (2008), ‘Sitrik Asit Çözeltisi İçerisinde Magnezitin Çözünmesinin Optimizasyonu’ adlı çalışma da Erzurum-Oltu yöresinden temin edilen magnezitin sitrik asit çözeltisinde çözünmesine ait optimum koşulları $L_{16}(4^5)$ ’li ortogonal dizini kullanarak belirlemiştir. Taguchi yöntemi ile asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı ve partikül boyutu parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Optimum koşullar; asit konsantrasyonu 2 M , reaksiyon süresi 120 dakika, reaksiyon sıcaklığı $75^\circ C$, katı-sıvı oranı $0,125 \text{ g/mL}$ ve partikül boyutu $-319 \mu\text{m}$ olarak bulmuştur. Taguchi yöntemine göre belirlenen

optimum koşullar altında magnezitin sitrik asit çözeltisinde çözünme miktarı % 99,90 olarak hesaplanmıştır. Sitrik asit ile magnezitin reaksiyonundan oluşan magnezyum sitratın tıpta ve diyetle geniş bir kullanım alanına sahip olması, magnezitin optimum çözünme parametrelerinin belirlendiği bu çalışmayı endüstri açısından önemli kılmaktadır [55].

Abalı ve arkadaşları (2006), “ H_2SO_4 Çözeltisinde Magnezitin Çözünmesinin Optimum Koşullarının Belirlenmesi” adlı çalışmasında Erzurum-Hasankale yöresinden temin edilen magnezitin ($MgCO_3$), H_2SO_4 çözeltisinde çözünmesinin optimum koşullarını belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Deney parametreleri reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı olarak belirlemiştir. Optimizasyon çalışmaları için 5 parametre ve 5 farklı seviyeyi incelemek amacıyla $5 \times 5 \times 5 \times 5 = 3125$ deneme yapmak yerine, $L_{25}(5^5)$ li Ortogonal dizinini kullanarak 25 deneme yapılmıştır. Taguchi yöntemi uygulanarak optimum koşullar; reaksiyon sıcaklığı $65^\circ C$, katı-sıvı oranı 5/100 g/mL, asit konsantrasyonu 2 M, karıştırma hızı 300 rpm, reaksiyon süresi 60 dakika olarak tespit etmiştir. Bu optimum koşullar altında magnezitin H_2SO_4 çözeltisinde çözünme miktarı %96,32 olarak hesaplanmıştır [56].

Abalı ve arkadaşları (2006), ‘Kolemanitin Asetik Asit Çözeltilerinde Çözünmesinin Optimizasyonu’ adlı çalışmasında Bandırma Borik Asit Fabrikasından temin edilen kolemanit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) cevherinin asetik asit çözeltisinde çözünmesini Taguchi yöntemi ile belirlemiştir. Optimum proses şartlarını; reaksiyon sıcaklığı $35^\circ C$, katı/sıvı oranı 5/100 (g/ml), asit konsantrasyonu % 10, karıştırma hızı 200 devir/dak., reaksiyon süresi 10 dakika olarak bulmuştur. Bu optimum şartlarda % 84,57’ lik B_2O_3 verimi elde edilmiştir [57].

Küçük ve arkadaşları (2005), ‘ SO_2 ile Doyurulmuş Suda Uleksitin Çözünmesinin Optimizasyonu’ adlı çalışmasında monosodyum pentaborat üretebilmek için SO_2 ile doyurulmuş suda uleksitin çözünme miktarı Taguchi metoduyla belirlenmiştir. Deneyde 5 parametre ve 4 seviyeli L_{16} ortogonal dizini kullanılmıştır. Parametreler; reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, tanecik boyutu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı olarak seçilmiştir. Optimum koşullar; sırasıyla $50^\circ C$, $0,1 \text{ g mL}^{-1}$, $725 \text{ } \mu\text{m}$, 10 dakika ve 400 rpm olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında uleksitin SO_2 ile doyurulmuş suda % 91,98 oranında çözündüğünü belirlenmiştir. Deneyde çözünme esnasında sıcaklık ve katı-sıvı oranının en etkili parametreler olduğunu tespit edilmiştir [58].

Küçük ve arkadaşları (2003), “Uleksitin $(NH_4)_2SO_4$ Çözeltilerinde Çözünmesinin Optimizasyonu” adlı çalışmasında Türkiye’de en fazla bulunan bor cevherlerinden biri olan uleksitin (sodyum kalsiyum borat), $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisinde çözünme optimizasyonunu tespit etmek için Taguchi yöntemini kullanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, tane boyutu ve reaksiyon süresini optimizasyon parametreleri olarak belirlemiştir. Optimizasyon için 4 parametre ve her bir parametre içinde 3 farklı seviyeden oluşan $L_9(3^4)$ ’ lu ortogonal dizin kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucu elde edilen optimum koşullar; reaksiyon sıcaklığı $88^\circ C$,

katı-sıvı oranı 0,1 g/mL, tane boyutu -170 mesh, reaksiyon süresi 20 dakikadır. Bu optimum koşullar altında % 98,36 oranında çözünme olduğu belirlenmiştir [59].

Çopur (2002), 'Konsantre ZnS' ün HNO_3 çözeltisinde Zn ve Cu' nun Çözünmesinin Bir Optimizasyon Çalışması' adlı çalışmasında Rize-Çayeli yöresinden temin edilen konsantre çinko sülfürün HNO_3 içerisinde çözünmesi sonucu çözeltiye geçen Zn, Cu ve Fe miktarını belirlemek için Taguchi metodunu kullanmıştır. Çalışmada optimum koşulları belirlemek için 5 parametre ve 5 seviyeden oluşan $L_{25}(5^5)$ li ortogonal dizini kullanmıştır. Taguchi yöntemine göre elde edilen optimum koşullar; sırasıyla reaksiyon sıcaklığı 55 °C, katı-sıvı oranı 0,1, asit konsantrasyonu 7 mol.dm⁻³, reaksiyon süresi 50 dakika ve karıştırma hızı 700 min⁻¹ dir. Bu koşullar altında çinko sülfürün HNO_3 çözeltisindeki çözünmesi sonucu çözeltiye geçen Zn, Cu ve Fe' in çözünme kütlelerini sırasıyla % 96.32, % 62.55 ve % 29,5 olarak bulmuştur [60].

Dönmez ve arkadaşları (1998), 'Anot Çamurundan Bakırın H_2SO_4 Çözeltilerinde Çözünmesinin Optimizasyonu" adlı çalışmasında Taguchi metodunu kullanarak Sarkuysan şirketinden temin edilen anot çamurundaki bakırın H_2SO_4 çözeltisinde çözünme optimizasyonunu incelemiştir. Parametrelerini manyetik karıştırıcının bıçak sayısı, kavurma sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı, O_2 ' nin akış hızı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu ve katı-sıvı oranı olarak belirlemiştir. Optimum koşullar için 7 parametre ve 3 seviyeden oluşan $L_{18}(3^7)$ li ortogonal dizini kullanılarak % 99,67 oranında bakır dönüşümü elde edilmiştir. Yapılan analizler sonucu optimum koşulları; reaksiyon sıcaklığı 70°C, O_2 ' nin akış hızı $1.24 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, 1 numaralı bıçak, reaksiyon süresi 3600 s, karıştırma hızı 450 rpm, asit konsantrasyonu % 5.43 wt, katı-sıvı oranı 0,125 g/mL ve kavurma sıcaklığını 300°C olarak bulmuştur [61].

Çopur ve arkadaşları (1997), 'Stibnitin HCl çözeltisinde Çözünmesinin Optimum Koşullarının Belirlenmesi' adlı çalışmasında Niğde yöresinden temin edilen stibnitin diğer adıyla antimonitin HCl çözeltisinde çözünmesinin optimizasyonu Taguchi yöntemiyle belirlenmiştir. En uygun optimum koşulları araştırmak için 6 parametre ve 5 seviyeden oluşan $L_{25}(5^6)$ li ortogonal dizin seçilmiştir. Çözünme işlemi sırasında gürültü kaynağının etkilerini gözlemlemek için aynı koşullar altında denemeler iki kez tekrarlanmıştır. Analiz sonucu elde edilen optimum koşullar sırasıyla reaksiyon sıcaklığı 70 °C, katı-sıvı oranı 0,125, asit konsantrasyonu % 37, reaksiyon süresi 60 dakika, partikül boyutu 0,1061 mm ve karıştırma hızı 700 min⁻¹'dir. Bu optimum koşullarda stibnitin HCl çözeltisinde % 99 oranında çözündüğü bulunmuştur [62].

Yapılan literatürler taramalarında simitsonit cevherinin Taguchi yöntemiyle yapılan herhangi bir çalışmasına rastlanılmamıştır. Bu çalışmada Hakkari yöresinden temin edilen ve bileşiminde kurşun, demir, alüminyum ve büyük miktarlarda çinko içeren simitsonit (ZnCO_3) cevherinin nitrik asit çözeltisinde çözünmesinin optimizasyonu Taguchi yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan simitsonit (ZnCO_3) cevheri Hakkari yöresinden temin edilmiştir. Cevher çeneli bir kırıcıda öğütüldükten sonra $-200 +160 \mu\text{m}$ boyutunda elendi ve denemelerde bu tanecik boyutu kullanıldı. Cevherden alınan numunenin kimyasal analizi İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde XRF (X-RAY Fluorescence) ve XRD (X-RAY Diffraction) cihazları ile yapıldı.

4.2. Kullanılan Kimyasallar

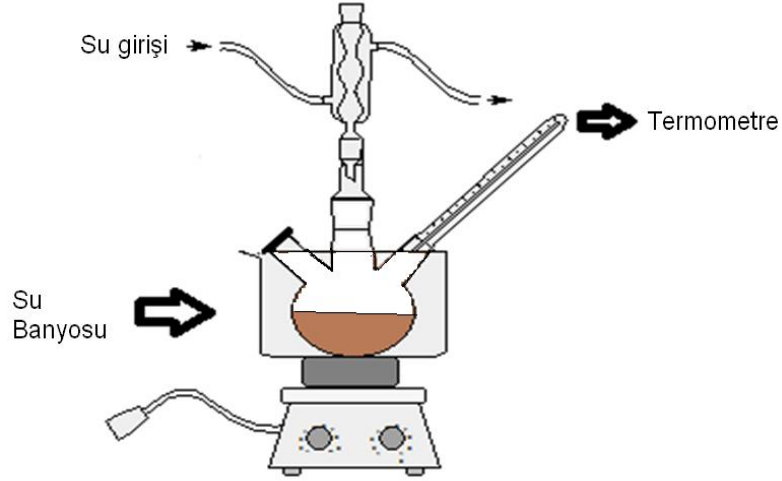
Deneyde kullanılan kimyasallar HNO_3 , glacial CH_3COOH , CH_3COONa ve ZnCl_2 olup Merck markadır.

4.3. Kullanılan Cihazlar

Karıştırma ve ısıtma işlemleri için Heidolph marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, santrifüj işlemi için Hettich Universal 16R marka santrifüj cihazı, analizler için Varian Spektra AA FS 220 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), Metrohm marka 746 VA Trace Analyzer model voltammetri cihazı, Spectro IQ II marka XRF cihazı ve Phillips X'Pert PRO marka XRD cihazı ve eleme işlemi için ASTM standart elek ($-200 +160 \mu\text{m}$) kullanılmıştır.

4.4. Çözünme Deneylerinin Yapılışı

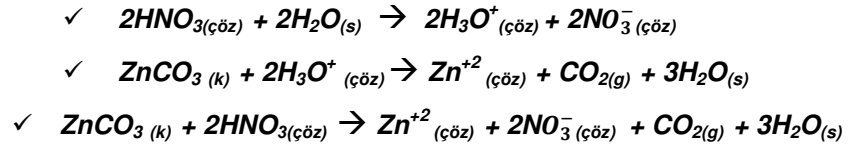
Çözünme deneyleri, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş bir su banyosu ve bunun içerisine yerleştirilen üç boyunlu 500 ml'lik bir cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Üç boyunlu balonun orta kısmındaki boynuna reaksiyon esnasında meydana gelebilecek buharlaşmaları önlemek için bir geri soğutucu, sağdaki boyun kısmına bir termometre yerleştirilerek soldaki boyun kısmının ağzı ise bir tıpa ile kapatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı termal dengeye geldikten sonra önceden belirlenmiş miktardaki simitsonit cevheri, içerisinde nitrik asit çözeltisi bulunan reaktöre beslenerek reaksiyon başlatılmıştır. Karıştırma işlemi bir magnetik karıştırıcı yardımıyla yapılmıştır. Reaksiyon için belirtilen süreler sonunda deney sonlandırılmıştır ve süzöntü santrifüj yapılmıştır. Santrifüj işlemi tamamlandıktan sonra süzöntünün çözelti kısmı alınıp analitik yöntemlerle Zn^{+2} tayini yapılmıştır. Çözündürme işlemlerinin yapıldığı deney düzeneği Şekil 4.1' de verilmiştir.



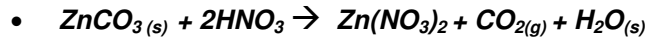
Şekil 4.1 Deney düzeneği

Smitsonit ($ZnCO_3$) cevherinin nitrik asitte çözünmesi:

Simitsonit ($ZnCO_3$) cevherinin nitrik asit içerisinde çözünmesi sonucu aşağıdaki reaksiyon meydana gelmiştir.



Çözeltide Meydana Gelen Net tepkime:



4.5.Çözeltiye Geçen Zn^{+2} nin Analitik Yöntemlerle Tayini

Simitsonit ($ZnCO_3$) cevherinin nitrik asit içerisinde çözünmesi sonucu çözeltiye geçen Zn^{+2} nin tayini Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve voltammetri cihazlarıyla yapılmıştır.

AAS ile çözeltideki Zn^{+2} iyonlarının derişimini ölçmek için asetilen/hava alevi kullanılmıştır. Çinko oyuk katot lambası cihaza yerleştirilip 214 nm' ye ayarlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi için önceden hazırlanan 0,5 ile 3 ppm arasında dört ayrı çözelti (0,5, 1, 2, 3 ppm) için absorbens değerleri okunmuştur.

Voltammetri de çalışma elektrodu olarak asılı civa damla elektrot, yardımcı elektrot olarak platin elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl (3 M KCl ile doygun) kullanılmıştır. Elektrolit çözelti 0,1 M asetik asit/asetat tamponu olup toplam çözelti hacmi 10 mL' dir. 300 saniye azot gazı geçirilerek -1150 mV' da 90 saniye biriktirme uygulanmış, -1150 mV dan 50 mV' a kadar 20,3 saniyede anodik yönde tarama gerçekleştirilmiştir. -960 mV da çinkoya ait pik akımları okunarak analizler gerçekleştirilmiştir. Tarama hızı 60 mV/s genlik ise 50 mV olarak kullanılmıştır.

Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Çalışma Prensibi:

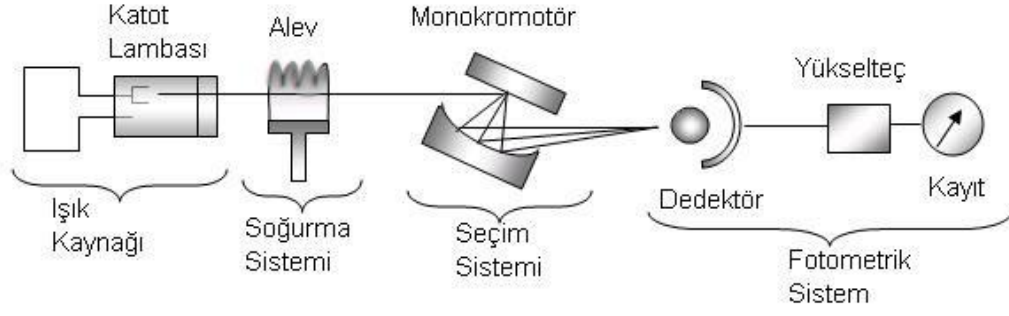
Atomik absorpsiyon spektroskopisi; eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) kantitatif analizini yapmak için kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) çalışma prensibi; ışın kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu ilke yapılan araştırmalar sonucu Lambert-Beer ile açıklanmıştır [63]. Lambert-Beer ilkesinin matematiksel ifadesi Eşitlik 31' de verilmiştir. Eşitlikte A; absorbansı, I_0 ; ortama gelen ışık şiddetini, I; ortamdan çıkan ışığın şiddetini, k; absorpsiyon katsayısını, C; konsantrasyonu ve d; ışığın geçtiği ortamın uzunluğunu ifade etmektedir.

$$A = \log I_0 / I = k \cdot C \cdot d \quad (31)$$

Atomik absorpsiyon spektrometresinde; tayin edilen elementin atomları üzerine onun absorplayacağı ışının gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışının şiddetleri oranı ölçülmektedir. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrometreleri temelde aynı bileşenlere sahip olmaktadır [64].

Atomik absorpsiyonun ölçülmesinde kullanılan spektrometreler [64];

- Atomlar tarafından absorplanacak ışınları yayan ışın kaynağı,
- Deney numunesinden serbest atomların oluşmasını sağlayan atomlaştırıcı,
- Dalga boyu seçicisi (monokromatör),
- Işın sinyallerini algılayan ve elektrik akımına dönüştüren elektronik devreler (dedektörler),
- Bilgisayar v.b yardımcı donanımdan meydana gelmektedir.



Şekil 4.2 Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisiyle bir elementin analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi ve daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekmektedir. Bu işlem, elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi suretiyle gerçekleştirilir. Bir elementin atomik absorpsiyon spektrumu, uyarılmış ve temel halde bir seri rezonans çizgiler içermektedir. Genellikle temel hal ile bir üst enerji hali arasındaki geçiş en güçlü absorpsiyon çizgisi olup bu çizgi atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılır.

Voltammetri Çalışma Prensibi:

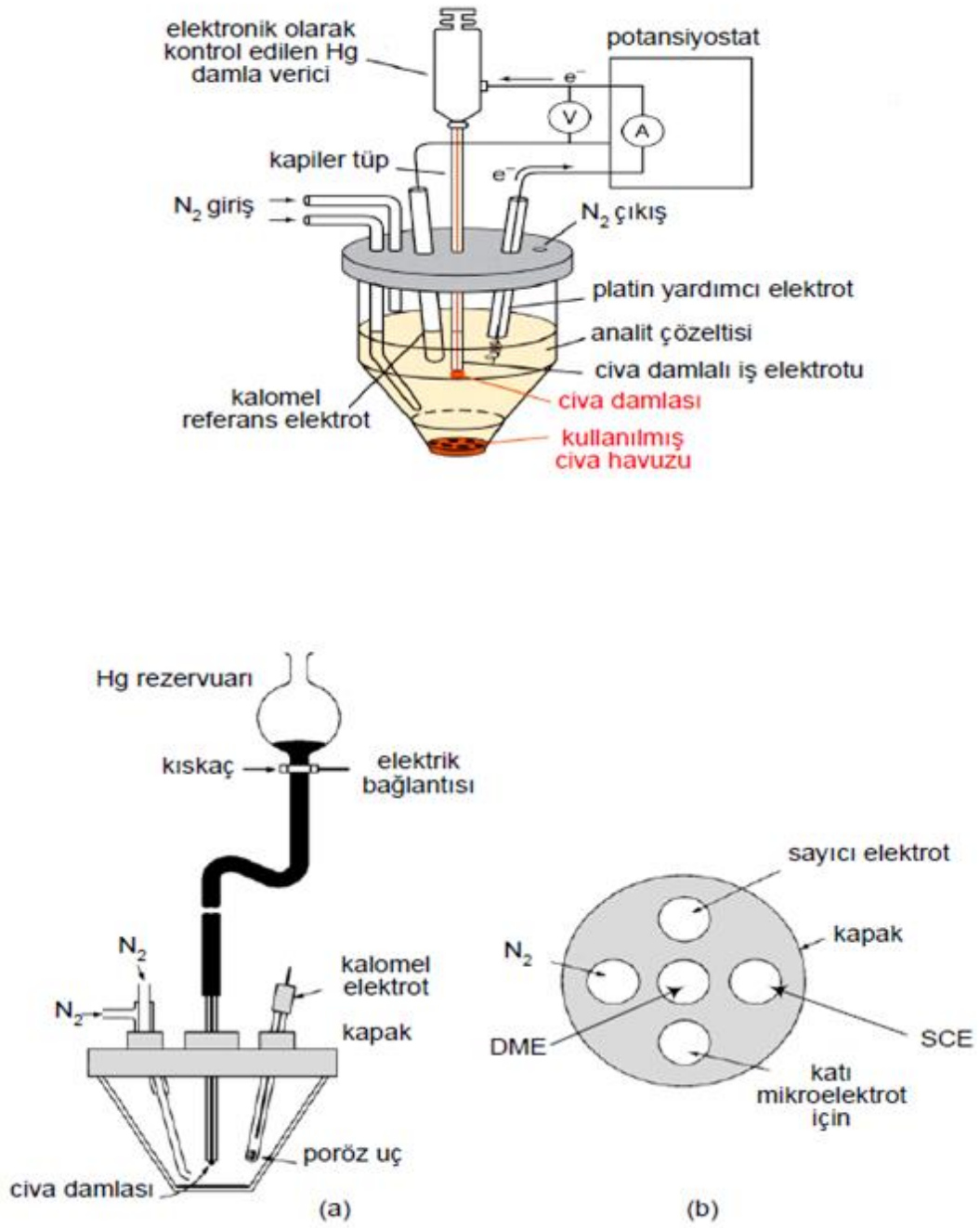
Voltammetri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olup, akımın ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi edinilen bir elektro analitik yöntemi kapsar [65].

Gerçekte her element, hangi durumda olursa olsun, polarografik yöntemle analiz edilebilir. Herhangi bir maddenin polarografik davranışı kendine özgü olduğundan, yöntem seçicimliliğin gerektiği analizler için çok uygundur. Polarografik analizlerin çoğu sulu çözeltilerde yapılır. Polarografik veriler, akımın özel bir elektrolitik hücreye uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülmesiyle saptanır. Elde edilen akım-voltaj eğrilerine "*polarogramlar*" denir. Eğriler elektrotların daldırıldığı çözeltinin kalitatif ve kantitatif bileşimini tanımlar. Polarografik bir hücrede kolaylıkla polarize olabilen küçük bir mikroelettrot, polarize olmayan büyük bir elektrot ve analiz edilecek çözelti bulunur. Analitik reaksiyonun olduğu mikroelettrot birkaç mm alanında bir civa yüzeyidir; metal(civa) kendi ağırlığı ile çok ince bir kapilerden birbirine eşit ve 0,5-1 mm çapında damlalar halinde sürekli olarak akar. Bir damlanın yaşam süresi 2-6 saniye kadardır. Civa damlalı elektrot özellikle, voltammetrik çalışmalarda kullanılabilir özelliklere sahiptir.

Polarografik bir hücredeki referans elektrot mikroelettro da göre ağır ve büyüktür. Küçük akımlar geçişinde davranışı değişmez ve analiz süresince polarize olmamış durumunu

korur. Bu amaçla çoğunlukla doymun bir kalomel elektrot ve tuz köprüsü kullanılabilir; büyük bir civa havuzu veya bir gümüş/gümüş klorür elektrot da çok kullanılan referans elektrotlardır. Şekil 4.3' te civalı damlalı elektrot ve hücreler gösterilmektedir.

Civa damla elektrodu, voltammetrik çalışmaların gerektirdiği özellikleri içeren tipte bir elektrottur. Civa damla elektrodun, diğer mikroelektrotlara kıyasla çeşitli avantajları vardır. Bunlardan birincisi, hidrojen iyonlarından hidrojen oluşumundaki yüksek aşırı gerilimdir; bu durum, asidik çözeltilerden herhangi bir engelleme olmaksızın pek çok maddenin indirgenebilmesini sağlar. İkinci avantaj, sürekli olarak yeni bir metal yüzeyin yaratılmasıdır, elektrodun eskimesi veya geçmişi deneyi etkilemez; bu da elektrot önceden nasıl kullanılmış olursa olsun tekrarlanabilir akım-voltaj eğrileri alınmasını sağlar. Damla elektrodun üçüncü avantajı, herhangi bir uygulama potansiyelinde tekrarlanabilir ortalama akımlara hemen ulaşılabilmesidir [65,66].



Şekil 4.3 Civa damlalı elektrot ve hücreler [66]

4.6. METOT

4.6.1. Problemin belirlenmesi

Hakkari yöresinden temin edilen simitsonit (ZnCO_3) cevherinin nitrik asit içerisinde çözünmesinin optimum koşulları araştırılacaktır.

4.6.2. Performans karakteristiğinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi

Yapılan çalışmalara göre performans karakteristiği simitsonitin nitrik asit içerisinde çözünmesinin optimizasyonu olarak belirlenmiştir.

Ölçüm sistemleri sıcaklık; $^{\circ}\text{C}$, katı-sıvı oranı; g/mL, asit konsantrasyonu; % w/v, karıştırma hızı; rpm ve süre; dakika olarak belirlenmiştir.

4.6.3. Performans karakteristiğini etkileyen parametrelerin ve seviyelerinin belirlenmesi

Yapılan ön denemeler ve analizler sonucunda simitsonitin nitrik asit içerisinde çözünmesine etki edeceği düşünülen parametreler şunlardır:

1. Sıcaklık
2. Katı-Sıvı Oranı
3. Asit Konsantrasyonu
4. Karıştırma Hızı
5. Süre
6. Cevherin nem içermesi
7. Çözünmeden kalan katının çözünen çinkoyu bir miktar absorplaması
8. Nitrik asit santrifüj çözeltisinde sıcak olmasından kaynaklı bir miktar buharlaşarak toplam hacimde düşmeye sebebiyet vermesi

İlk 5 madde kontrol edilen faktör olarak seçilmiştir. 5 parametre ve her birine karşılık gelen 5 seviye belirlenmiştir. Performans karakteristiğini etkileyeceği düşünülen parametreler ve her bir parametreye karşılık gelen seviyeleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Parametreler ve her bir parametreye karşılık gelen seviyeler

Parametreler		Parametre Seviyeleri				
		1	2	3	4	5
A	Sıcaklık (°C)	10	20	30	40	50
B	Katı-sıvı oranı (g/mL)	0,5/100	1/100	2/100	5/100	10/100
C	Asit konsantrasyonu (%)	5	10	15	20	30
D	Karıştırma hızı (rpm)	250	500	750	1000	1250
E	Süre (dakika)	10	20	30	60	120

4.6.4. Faktörlerin kontrol edilebilen - kontrol edilemeyen faktörler olarak ayrılması

Deneyde kontrol edilemeyen faktörler; cevherin nem içermesi, çözünmeden kalan katının çözünen çinkoyu bir miktar absorplaması, nitrik asit santrifüj çözeltisinde sıcak olmasından kaynaklı bir miktar buharlaşarak toplam hacimde düşmeye sebebiyet vermesi olarak belirlenmiştir. Kontrol edilebilen faktörler ise sıcaklık, katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve süre olarak belirlenmiştir.

4.6.5. Uygun ortogonal dizinin seçilmesi ve faktörlerin bu dizinlere atanması

Probleme uygun ortogonal dizinler serbestlik derecelerine göre belirlenir. Her faktörün serbestlik derecesi faktör seviye sayısının bir eksiğidir. Toplam serbestlik derecesi, maksimum seçilecek ortogonal dizinin deneme sayısından bir eksik olacaktır. Bu durumda toplam serbestlik derecesi Tablo 4.2' de gösterildiği gibi bulunacaktır.

Tablo 4.2 Toplam serbestlik derecesi

Simge	Faktör	Serbestlik Derecesi
A	Sıcaklık	5-1=4
B	Katı-Sıvı oranı	5-1=4
C	Asit konsantrasyonu	5-1=4
D	Karıştırma hızı	5-1=4
E	Süre	5-1=4
	Hata	4
	Toplam serbestlik derecesi	24

Toplam serbestlik derecesi 24 olduğu için bu durumda en küçük ortogonal dizin L25 (5^5) seçilecektir. Deneyde belirlenen standart L25 (5^5) ortogonal dizisi Tablo 4.3 ' deki gibidir.

Tablo 4.3 Deneyde kullanılan L25 (5^5) ortogonal dizi

Deney No:	Parametre seviyeleri				
	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	1	5	5	5	5
6	2	1	2	3	4
7	2	2	3	4	5
8	2	3	4	5	1
9	2	4	5	1	2
10	2	5	1	2	3
11	3	1	3	5	2
12	3	2	4	1	3
13	3	3	5	2	4
14	3	4	1	3	5
15	3	5	2	4	1
16	4	1	4	2	5
17	4	2	5	3	1
18	4	3	1	4	2
19	4	4	2	5	3
20	4	5	3	1	4
21	5	1	5	4	3
22	5	2	1	5	4
23	5	3	2	1	5
24	5	4	3	2	1
25	5	5	4	3	2

4.6.6. Performans istatistiğinin belirlenmesi

Bu çalışmada performans istatistiği olarak “Ortalama” ve “S/N oranı” kullanılmıştır. Deneyde amaç simitsonitin nitrik asitte çözünmesinin optimum değerlerini bulmak olduğu için S/N oranı olarak “hedef değer en büyük en iyi” yaklaşımı kullanılmıştır.

4.6.7. Deneylerin yapılması, tekrar edilmesi ve sonuçların kaydedilmesi

5 parametre ve her birine karşılık gelen 5 seviyeli L25 (5^5) ortogonal dizi kullanılarak 25 deney ve bir seri tekrar ile toplam 50 deney yapılmıştır. AAS ve voltammetri analiz sonuçlarına göre elde edilen veriler Tablo 4.4 ve Tablo 4.5' te verilmiştir.

Tablo 4.4 AAS analizi sonucu elde edilen ortalama ve S/N değerleri

Deney No:	A	B	C	D	E	1.seri Zn⁺²	2.seri Zn⁺²	Ortalama	S/N oranı
1	1	1	1	1	1	24,11	23,24	23,675	27,9131
2	1	2	2	2	2	35,12	34,94	35,030	31,1488
3	1	3	3	3	3	46,42	45,11	45,765	33,6464
4	1	4	4	4	4	60,52	59,24	59,880	35,6279
5	1	5	5	5	5	62,12	61,04	61,580	34,5771
6	2	1	2	3	4	76,24	77,14	76,690	36,4834
7	2	2	3	4	5	77,22	76,16	76,690	38,1246
8	2	3	4	5	1	49,25	47,31	48,280	33,9318
9	2	4	5	1	2	39,38	37,04	38,210	32,0729
10	2	5	1	2	3	32,58	32,92	32,750	30,3873
11	3	1	3	5	2	72,31	73,76	73,035	37,3530
12	3	2	4	1	3	71,41	71,08	71,245	35,8440
13	3	3	5	2	4	71,89	71,95	71,920	37,5672
14	3	4	1	3	5	60,85	61,74	61,295	36,0081
15	3	5	2	4	1	60,38	61,53	60,955	36,1370
16	4	1	4	2	5	81,68	82,65	82,165	38,7310
17	4	2	5	3	1	77,80	76,06	76,930	37,8041
18	4	3	1	4	2	72,09	71,35	71,720	35,9015
19	4	4	2	5	3	72,33	73,76	73,045	37,7012
20	4	5	3	1	4	74,09	73,46	73,775	37,6180
21	5	1	5	4	3	94,02	95,26	94,640	39,7811
22	5	2	1	5	4	75,26	74,09	74,675	37,9005
23	5	3	2	1	5	73,43	72,01	72,720	37,3155
24	5	4	3	2	1	70,71	69,16	69,935	35,6818
25	5	5	4	3	2	69,11	68,49	68,800	37,1818

Tablo 4.5 Voltammetri analizi sonucu elde edilen ortalama ve S/N değerleri

Deney No:	A	B	C	D	E	1.seri Zn⁺²	2.seri Zn⁺²	Ortalama	S/N oranı
1	1	1	1	1	1	23,75	23,04	23,395	27,8029
2	1	2	2	2	2	34,93	34,54	34,735	31,0721
3	1	3	3	3	3	44,31	46,49	45,400	33,5759
4	1	4	4	4	4	59,50	60,05	59,775	35,6116
5	1	5	5	5	5	61,67	60,16	60,915	34,4926
6	2	1	2	3	4	74,11	76,43	75,270	36,3298
7	2	2	3	4	5	76,38	75,79	76,085	38,0483
8	2	3	4	5	1	48,06	47,64	47,850	33,8545
9	2	4	5	1	2	38,15	37,08	37,615	31,9452
10	2	5	1	2	3	32,75	31,99	32,370	30,2830
11	3	1	3	5	2	73,16	72,72	72,940	37,3406
12	3	2	4	1	3	70,22	71,89	71,055	35,8301
13	3	3	5	2	4	71,70	72,01	71,855	37,5515
14	3	4	1	3	5	60,40	61,99	61,195	35,9898
15	3	5	2	4	1	60,19	61,55	60,870	36,1268
16	4	1	4	2	5	81,82	82,14	81,980	38,7139
17	4	2	5	3	1	76,78	75,43	76,105	37,7090
18	4	3	1	4	2	70,14	72,49	71,315	35,8607
19	4	4	2	5	3	72,84	72,81	72,825	37,6680
20	4	5	3	1	4	73,55	72,68	73,115	37,5368
21	5	1	5	4	3	93,62	94,86	94,240	39,7413
22	5	2	1	5	4	73,54	74,61	74,075	37,8328
23	5	3	2	1	5	72,35	72,02	72,185	37,2503
24	5	4	3	2	1	69,17	70,52	69,845	35,6813
25	5	5	4	3	2	68,83	67,98	68,405	37,1238

4.6.8. Verilerin analizi

Deney sonuçlarından elde edilen veriler Minitab 16 programıyla analiz edilmiştir. AAS ve voltammetri değerlerine göre Minitab program çıktısı Tablo 4.6 ve Tablo 4.9' da yer almaktadır. Faktör etkilerinin grafiksel gösterimi AAS değerlerine göre Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6' da ve voltammetri değerlerine göre Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da verilmiştir.

Tablo 4.6 Minitab program çıktısı (AAS sonuçlarına göre)**Taguchi Design**

Taguchi Orthogonal Array Design

L25 (5**5)

Factors: 5

Runs: 25

Taguchi Analysis: 1; 2; ort-aas versus A; B; C; D; E**Response Table for Signal to Noise Ratios
Larger is better**

Level	A	B	C	D	E
1	32,58	36,05	33,62	34,15	34,29
2	34,20	36,16	35,76	34,70	34,73
3	36,58	35,67	36,48	36,22	35,47
4	37,55	35,42	36,26	37,11	37,04
5	37,57	35,18	36,36	36,29	36,95
Delta	4,99	0,98	2,86	2,96	2,75
Rank	1	5	3	2	4

Response Table for Means

Level	A	B	C	D	E
1	45,19	70,04	52,82	55,92	55,95
2	54,52	66,91	63,69	58,36	57,36
3	67,69	62,08	67,84	65,90	63,49
4	75,53	60,47	66,07	72,78	71,39
5	76,15	59,57	68,66	66,12	70,89
Delta	30,97	10,47	15,83	16,85	15,43
Rank	1	5	3	2	4

Response Table for Standard Deviations

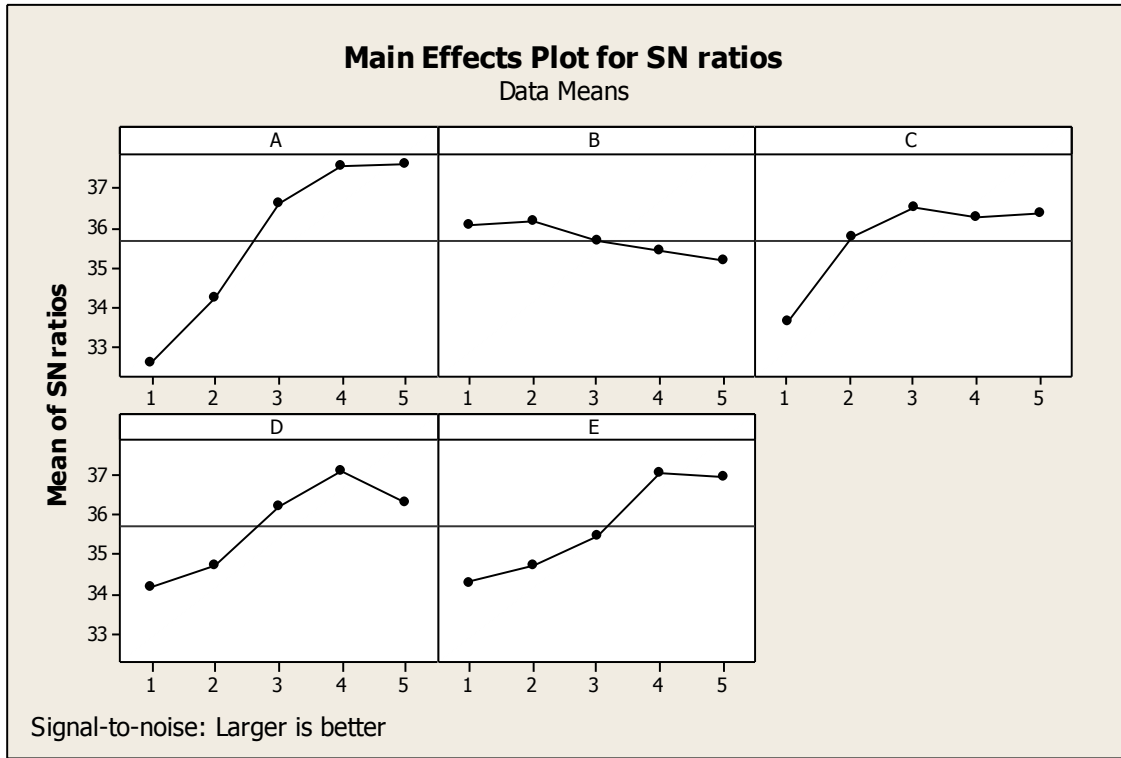
Level	A	B	C	D	E
1	0,4720	0,5430	0,4010	0,5590	0,7250
2	0,6580	0,4480	0,5080	0,3100	0,5330
3	0,3880	0,5470	0,6000	0,5460	0,4650
4	0,5510	0,7490	0,5140	0,5470	0,4040
5	0,6000	0,3820	0,6460	0,7070	0,5420
Delta	0,2700	0,3670	0,2450	0,3970	0,3210
Rank	4	2	5	1	3

Taguchi Analysis: 1; 2; ort-aas versus A; B; C; D; E**Predicted values**

S/N Ratio	Mean	StDev	Ln(StDev)
41,5849	99,8082	0,4638	-0,779866

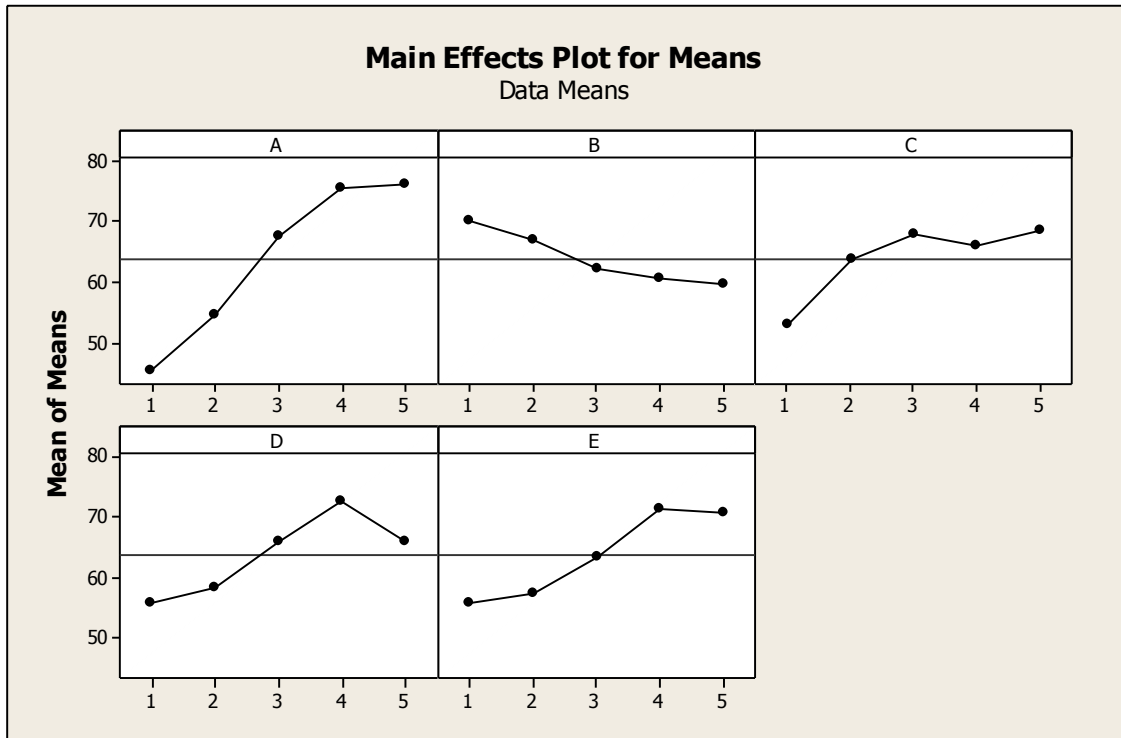
Factor levels for predictions

A	B	C	D	E
5	2	3	4	4

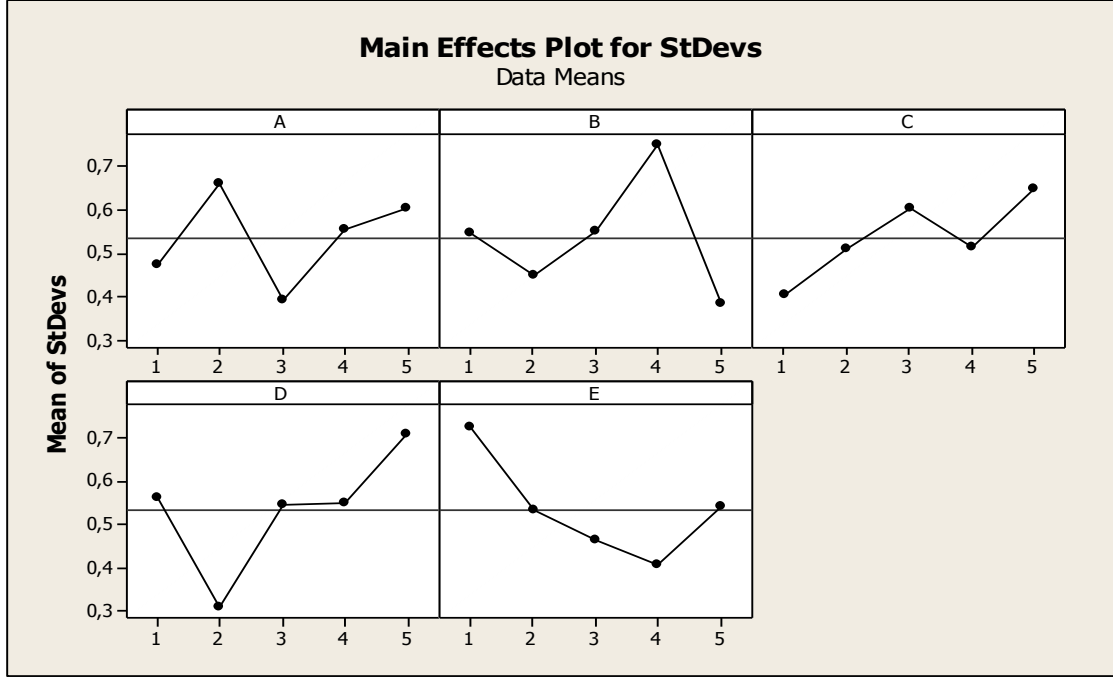


Şekil 4.4 S/N oranına göre sonuç grafiği (AAS sonuçlarına göre)

(A: Sıcaklık, B: Katı/Sıvı oranı, C: Asit konsantrasyonu, D: Karıştırma hızı, E: Reaksiyon süresi)



Şekil 4.5 Ortalamalar için sonuç grafiği (AAS sonuçlarına göre)



Şekil 4.6 Standart sapma için sonuç sonuç grafiği (AAS sonuçlarına göre)

Tablo 4.7 Minitab sonuçlarına göre özetlenmiş veri analizi (AAS sonuçlarına göre)

Faktörler	S/N Oranı İçin Sonuç (En Büyük En İyi)		Ortalamalar İçin Sonuç (En Büyük En İyi)		Log(Std) İçin Sonuç (En Büyük En İyi)	
	Etki Derecesi	Uygun Seviye	Etki Derecesi	Uygun Seviye	Etki Derecesi	Uygun Seviye
A	1	5	1	5	4	2
B	5	2	5	1	2	4
C	3	3	3	5	5	3
D	2	4	2	4	1	5
E	4	4	4	4	3	1

Tablo 4.7' ye göre $A_5B_2C_3D_4E_4$ kombinasyonu, ortalama kapasitenin en yüksek değerini vermektedir. En iyi faktör-seviye kombinasyonu Tablo 4.8' de verilmiştir.

Tablo 4.8 S/N oranına göre hesaplanan en iyi faktör-seviye kombinasyonu

Seviye	Faktörler				
	A	B	C	D	E
	5	2	3	4	4
	50°C Sıcaklık	1/100 gr/mL Katı-Sıvı Oranı	% 15 Asit Konsantrasyon	1000 rpm Karıştırma Hızı	60 dakika Süre

Tablo 4.9 Minitab program çıktısı (Voltammetri sonuçlarına göre)**Taguchi Design**

Taguchi Orthogonal Array Design

L25 (5**5)

Factors: 5

Runs: 25

Taguchi Analysis: 1; 2; Ort-volt versus A; B; C; D; E**Response Table for Signal to Noise Ratios
Larger is better**

Level	A	B	C	D	E
1	32,51	35,99	33,55	34,07	34,23
2	34,09	36,10	35,69	34,66	34,67
3	36,57	35,62	36,44	36,15	35,42
4	37,50	35,38	36,23	37,08	36,97
5	37,53	35,11	36,29	36,24	36,90
Delta	5,01	0,99	2,88	3,00	2,74
Rank	1	5	3	2	4

Response Table for Means

Level	A	B	C	D	E
1	44,84	69,57	52,47	55,47	55,61
2	53,84	66,41	63,18	58,16	57,00
3	67,58	61,72	67,48	65,28	63,18
4	75,07	60,25	65,81	72,46	70,82
5	75,75	59,14	68,15	65,72	70,47
Delta	30,91	10,43	15,68	16,98	15,20
Rank	1	5	3	2	4

Response Table for Standard Deviations

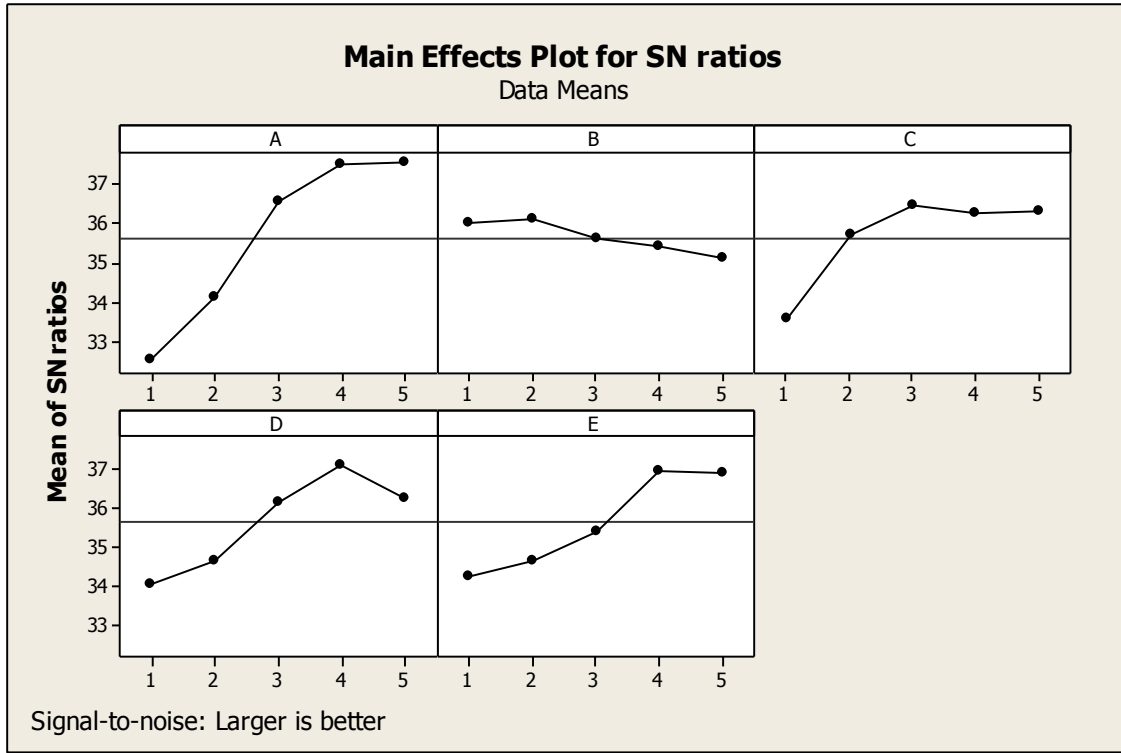
Level	A	B	C	D	E
1	0,5340	0,5030	0,6480	0,4650	0,5190
2	0,5160	0,5070	0,4430	0,3130	0,5100
3	0,5370	0,5590	0,5430	0,8290	0,5880
4	0,4920	0,4590	0,3810	0,6090	0,5120
5	0,4840	0,5350	0,5480	0,3470	0,4340
Delta	0,0530	0,1000	0,2670	0,5160	0,1540
Rank	5	4	2	1	3

Taguchi Analysis: 1; 2; Ort-volt versus A; B; C; D; E**Predicted values**

S/N Ratio	Mean	StDev	Ln(StDev)
41,5555	99,2466	0,6046	-0,143250

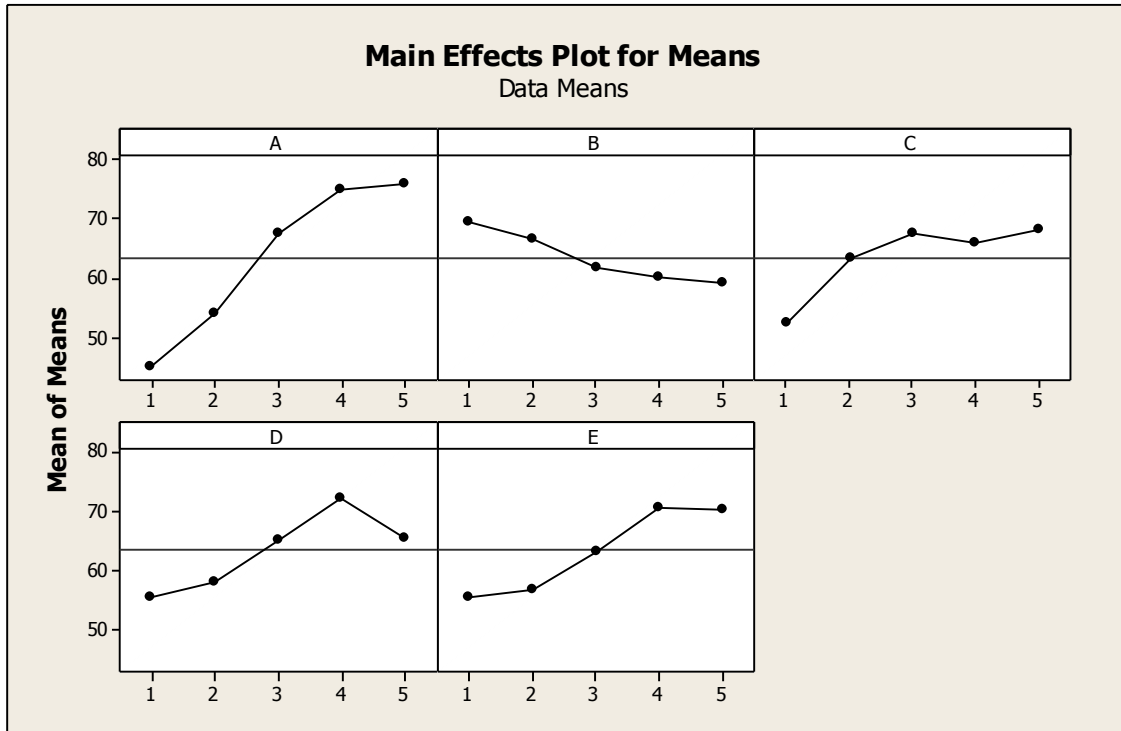
Factor levels for predictions

A	B	C	D	E
5	2	3	4	4

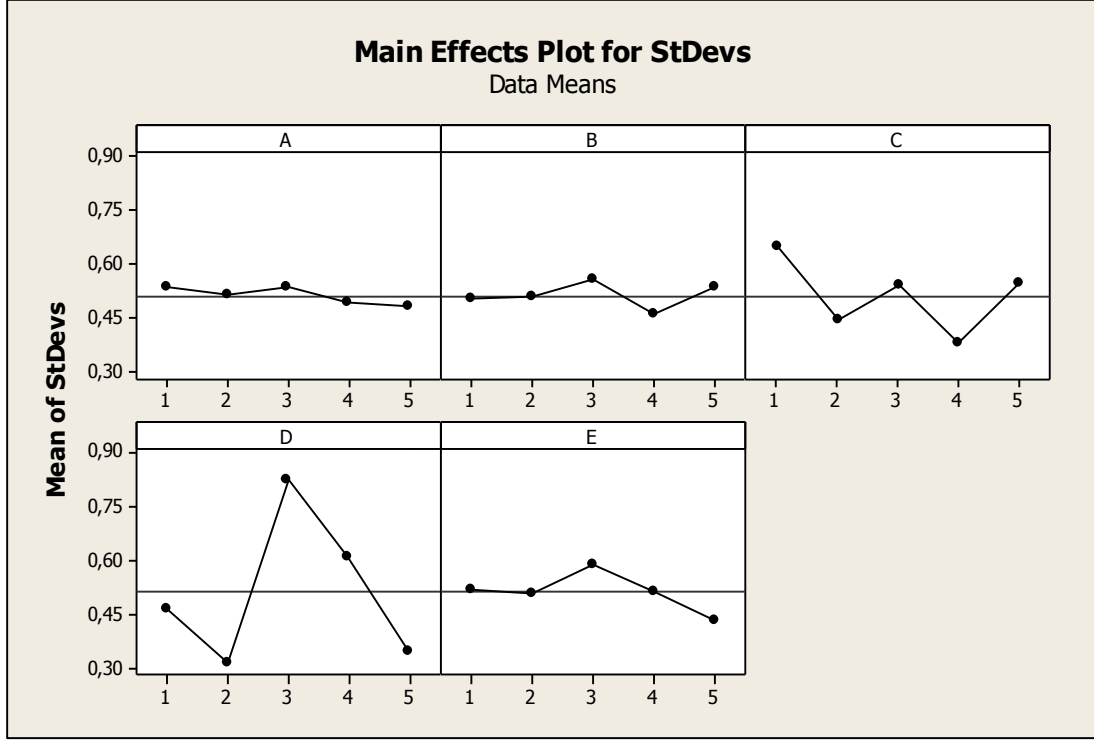


Şekil 4.7 S/N oranına göre sonuç grafiği (Voltammetri sonuçlarına göre)

(A: Sıcaklık, B: Katı/Sıvı oranı, C: Asit konsantrasyonu, D: Karıştırma hızı, E: Reaksiyon süresi)



Şekil 4.8 Ortalamalar için sonuç grafiği (Voltammetri sonuçlarına göre)



Şekil 4.9 Standart sapma için sonuç sonuç grafiği (Voltammetri sonuçlarına göre)

Tablo 4.10 Minitab sonuçlarına göre özetlenmiş veri analizi (Voltammetri sonuçlarına göre)

Faktörler	S/N Oranı İçin Sonuç (En Büyük En İyi)		Ortalamalar İçin Sonuç (En Büyük En İyi)		Log(Std) İçin Sonuç (En Büyük En İyi)	
	Etki Derecesi	Uygun Seviye	Etki Derecesi	Uygun Seviye	Etki Derecesi	Uygun Seviye
A	1	5	1	5	5	3
B	5	2	5	1	4	3
C	3	3	3	5	2	1
D	2	4	2	4	1	3
E	4	4	4	4	3	3

Tablo 4.10 göre $A_5B_2C_3D_4E_4$ kombinasyonu, ortalama kapasitenin en yüksek değerini vermektedir.

Tablolardan görüldüğü üzere aynı optimum koşulları veren AAS ve voltammetri çalışmalarının sonuçlarındaki uyum Taguchi yönteminin başarılı olarak uygulandığını gösterir.

4.6.9. Deney sonuçlarının yorumlanması

Elde edilen veriler ile Minitab 16 programında Anova analizi yapılmıştır. Anova analiziyle kareler toplamı, serbestlik dereceleri, varyasyon, F ve P değerleri bulunmuştur. AAS ve voltammetri sonuçlarının ortalama değerlerine göre varyans analiz tablosu program çıktısı olarak alınmış ve düzenlenmiştir. AAS verilerine göre Anova analizi ve tablosu, Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’ de verilmiştir. Voltammetri verilerine göre ise Anova analizi ve tablosu Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’ te yer almaktadır.

Tablo 4.11 AAS göre Anova analizi

Linear Model Analysis: SN ratios versus A; B; C; D; E						
Analysis of Variance for SN ratios						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	4	98,386	98,386	24,5965	10,26	0,022
B	4	3,450	3,450	0,8625	0,36	0,827
C	4	28,452	28,452	7,1130	2,97	0,159
D	4	30,075	30,075	7,5187	3,14	0,147
E	4	31,637	31,637	7,9094	3,30	0,137
Residual Error	4	9,588	9,588	2,3971		
Total	24	201,589				
S = 1,548 R-Sq = 95,2% R-Sq(adj) = 71,5%						

Tablo 4.12 AAS göre Anova tablosu

	Serbestlik Dereceleri DF	Kareler Toplamı SS	Varyasyon MS	F	P
A	4	98,386	24,5965	10,26	0,022
B	4	3,450	0,8625	0,36	0,827
C	4	28,452	7,1130	2,97	0,159
D	4	30,075	7,5187	3,14	0,147
E	4	31,637	7,9094	3,30	0,137
Hata	4	9,588	2,3971		
Toplam	24				

AAS için Anova Tablosu sonuçlarına göre p değerlerine bakıldığında $\alpha=0,05$ anlamlılık düzeyinin altında kalan tek değer sıcaklık parametresidir. Bu sonuç da gösteriyor ki sadece sıcaklık parametresinin sistem üzerinde etkisi vardır.

Tablo 4.13 Voltammetriye göre Anova analizi

Linear Model Analysis: SN ratios versus A; B; C; D; E						
Analysis of Variance for SN ratios						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	4	100,274	100,274	25,0685	10,63	0,021
B	4	3,381	3,381	0,8454	0,36	0,828
C	4	28,766	28,766	7,1914	3,05	0,153
D	4	30,475	30,475	7,6187	3,23	0,141
E	4	31,636	31,636	7,9091	3,36	0,134
Residual Error	4	9,429	9,429	2,3573		
Total	24	203,962				
S = 1,535 R-Sq = 95,4% R-Sq(adj) = 72,3%						

Tablo 4.14 Voltammetriye göre Anova tablosu

	Serbestlik Dereceleri DF	Kareler Toplamı SS	Varyasyon MS	F	P
A	4	100,274	25,0685	10,63	0,021
B	4	3,381	0,8454	0,36	0,828
C	4	28,766	7,1914	3,05	0,153
D	4	30,475	7,6187	3,23	0,141
E	4	31,636	7,9091	3,36	0,134
Hata	4	9,429	2,3573		
Toplam	24	203,962			

Voltammetri Anova Tablosu sonuçlarına göre ise p değerlerine bakıldığında $\alpha=0,05$ anlamlılık düzeyinin altında kalan tek değer sıcaklık parametresidir. Bu sonuç da gösteriyor ki sadece sıcaklık parametresinin sistem üzerinde etkisi vardır.

F testi:

ANOVA analizi yaparken kullanılan parametrelerin sonuç üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkiye sahip olup olmadığını tespit edebilmek için *F testi* analizinin yapılması gerekmektedir.

Ele alınan parametrenin varyansının hatanın varyansına bölünmesiyle elde edilen *F* değerlerinin, uygun güvenilirlik tablolarıyla kıyaslanması neticesinde, hesaplanan değerlerin

tablo değerlerinden büyük olması durumunda parametrelerin sonuç üzerinde önemli bir etkisinin olduğu sonucuna varılır. F tablolarından F oranı bulunurken; seçilen güven düzeyi, payın serbestlik derecesi ve paydanın serbestlik derecesi gerekmektedir. Bu çalışmada $\alpha = 0,05$ % 95 güven seviyesi tablosuna bakılarak kıyaslama yapılmış sadece sıcaklık parametresini bu güven seviyesini sağladığı görülmüştür. Kıyaslama yapılabilmesi için Tablo 7.1' den yararlanılmıştır.

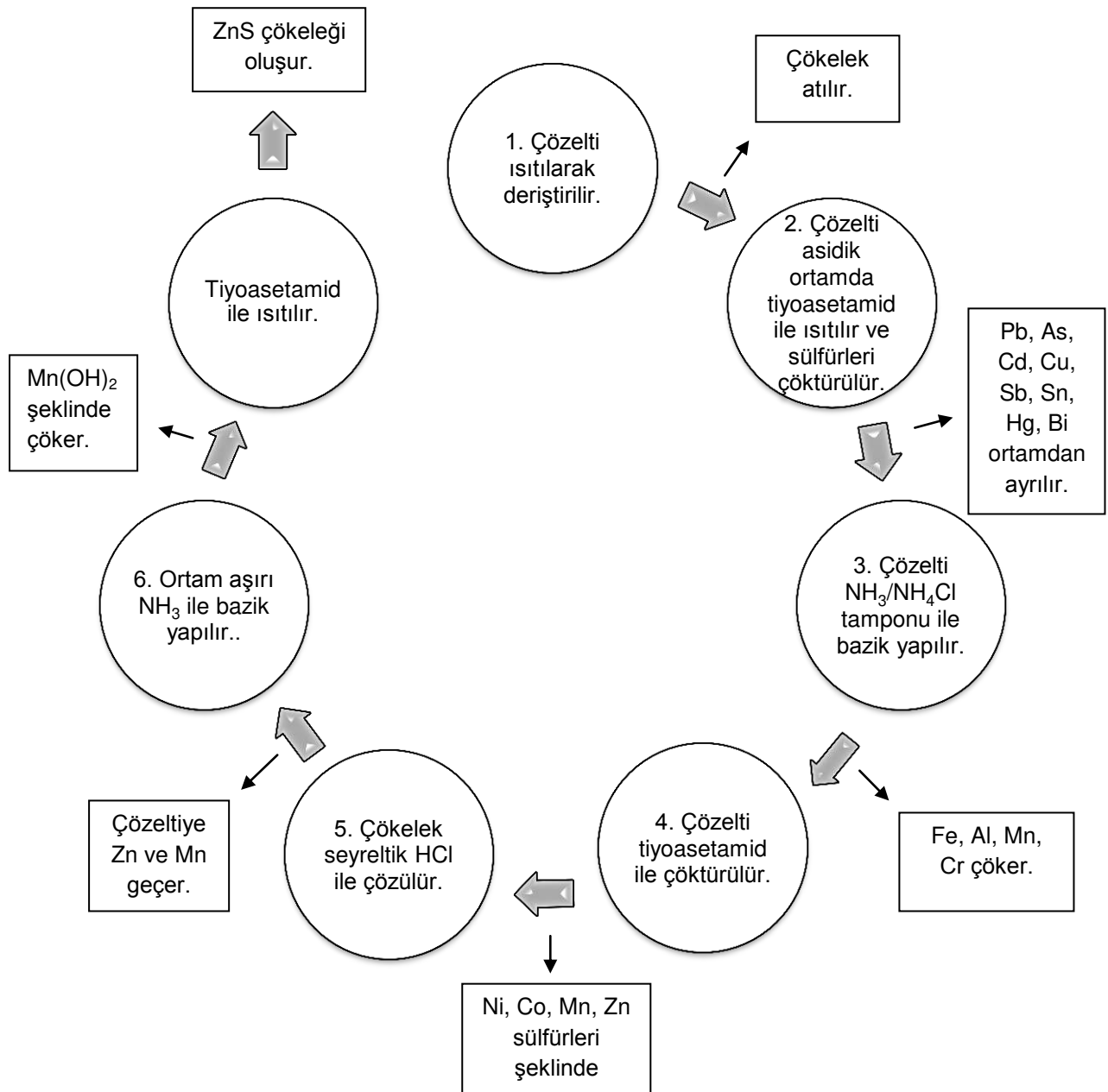
%95 Güven düzeyinde etkili olan faktörler $F_A(0,05);4;4 = 6,39$

4.6.10. Doğrulama deneylerinin yapılması

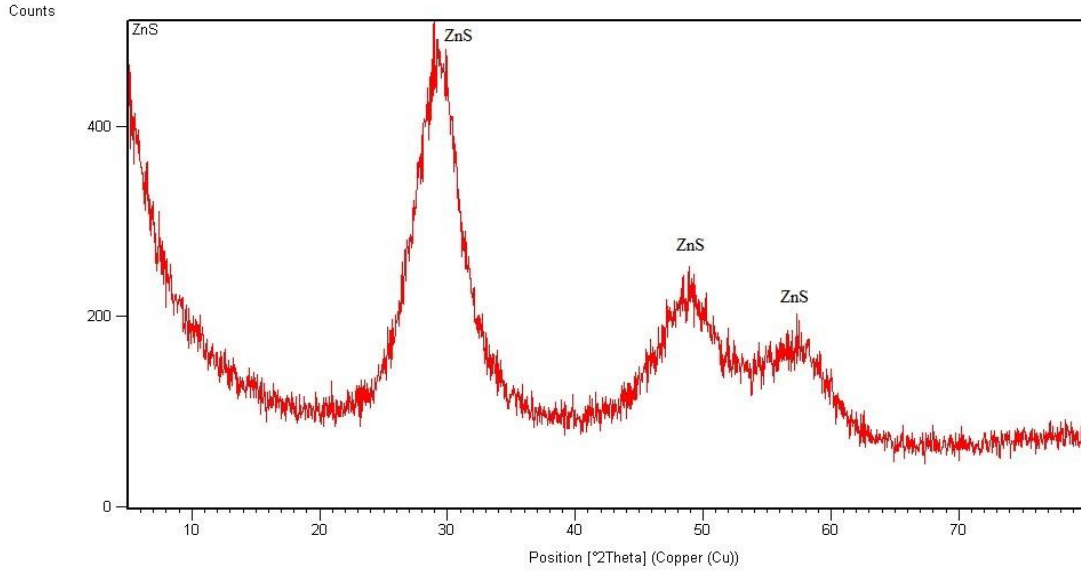
Minitab 16 programının çıktısına göre faktör seviyeleri $A_5B_2C_3D_4E_4$ olarak belirlenmişti. Bu kombinasyona göre yeniden bir tekrar deneyi yapılarak bulunan sonuçlar değerlendirilmiştir. Buna göre optimum koşullar altında çözeltiye geçen çinko miktarı; AAS için %99,98 ve voltammetri için ise %99,66' dır. Program çıktısında tahmin edilen değerler ise AAS için %99,80, voltammetri için %99,24' tür. Doğrulama deneyi sonuçları ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir.

4.7. Çinko Nitrat Üretimi

Optimum koşullarda simitsonit cevheri çözündürülmüş ve çözeltiye geçen çinko Şekil 4.10 diyagramı uygulanarak önce çinko sülfüre daha sonra çinko hidroksite dönüştürülmüştür. Çinko sülfüre ait XRD analiz sonucu Şekil 4.11’ de verilmiştir.

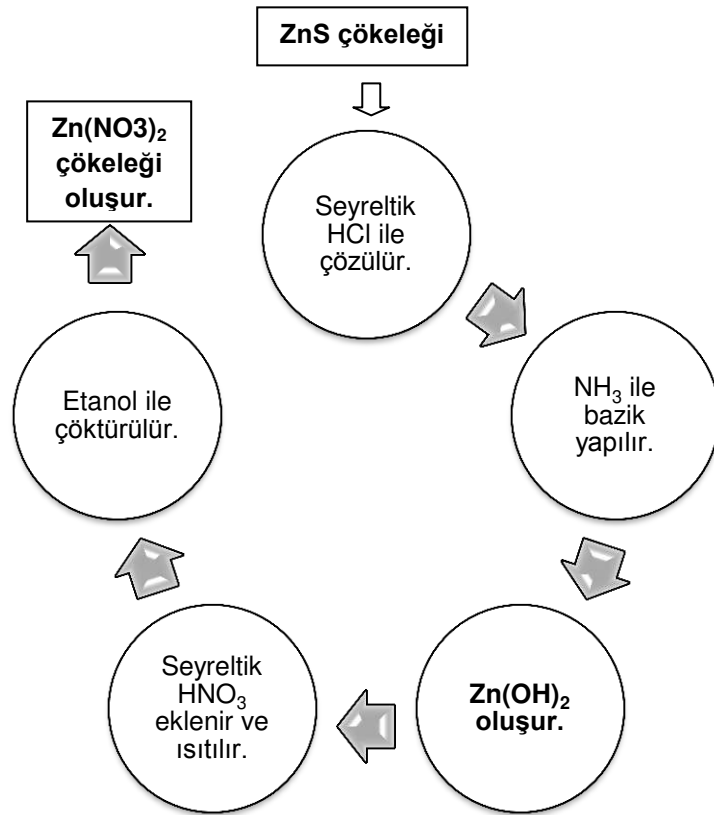


Şekil 4.10 Çinkonun saflaştırılması



Şekil 4.11 ZnS XRD analiz sonucu

Çinko hidroksit ve çinko nitrat Şekil 4.12 diyagramı uygulanarak elde edilmiştir.

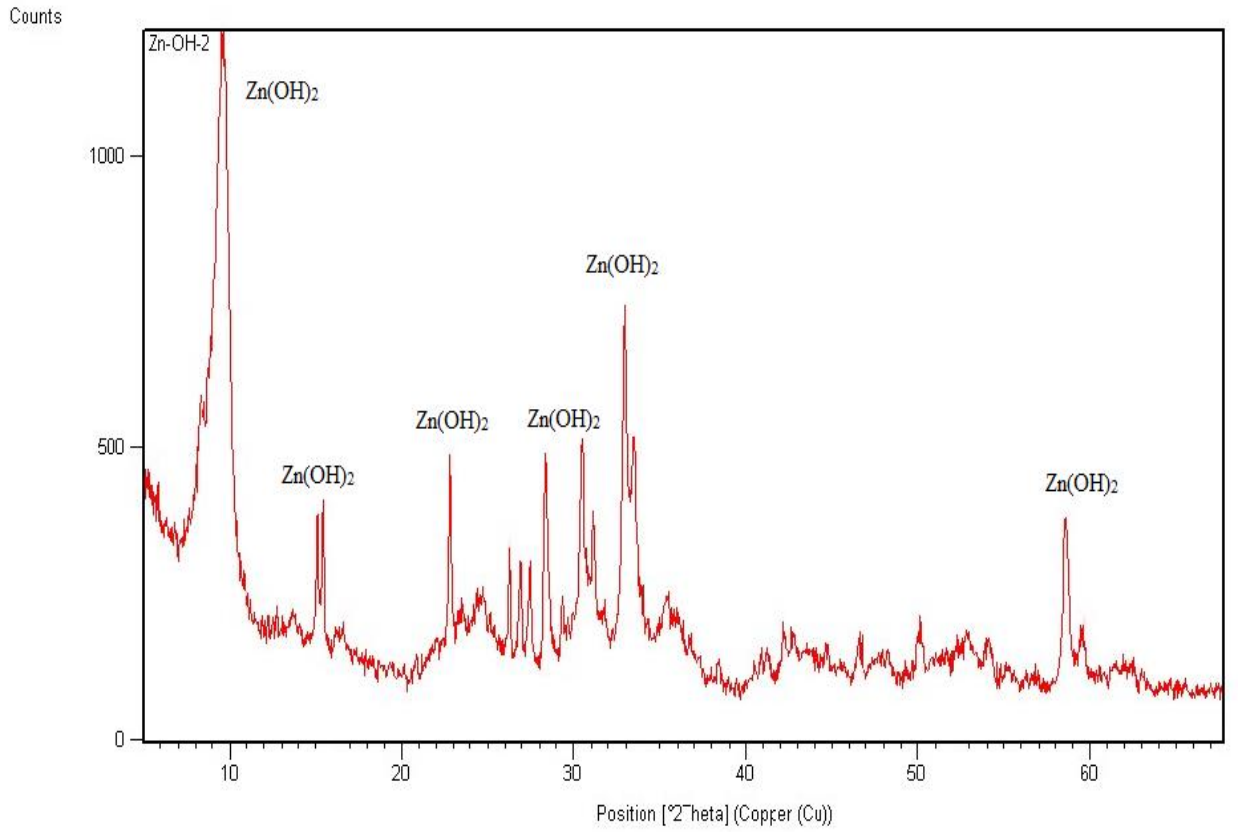


Şekil 4.12 Çinko hidroksit ve çinko nitrat eldesi

Elde edilen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ Şekil 4.13' te ve XRD analiz sonucu Şekil 4.14' te verilmiştir.



Şekil 4.13 Safaştırma sonucu elde edilen $\text{Zn}(\text{OH})_2$

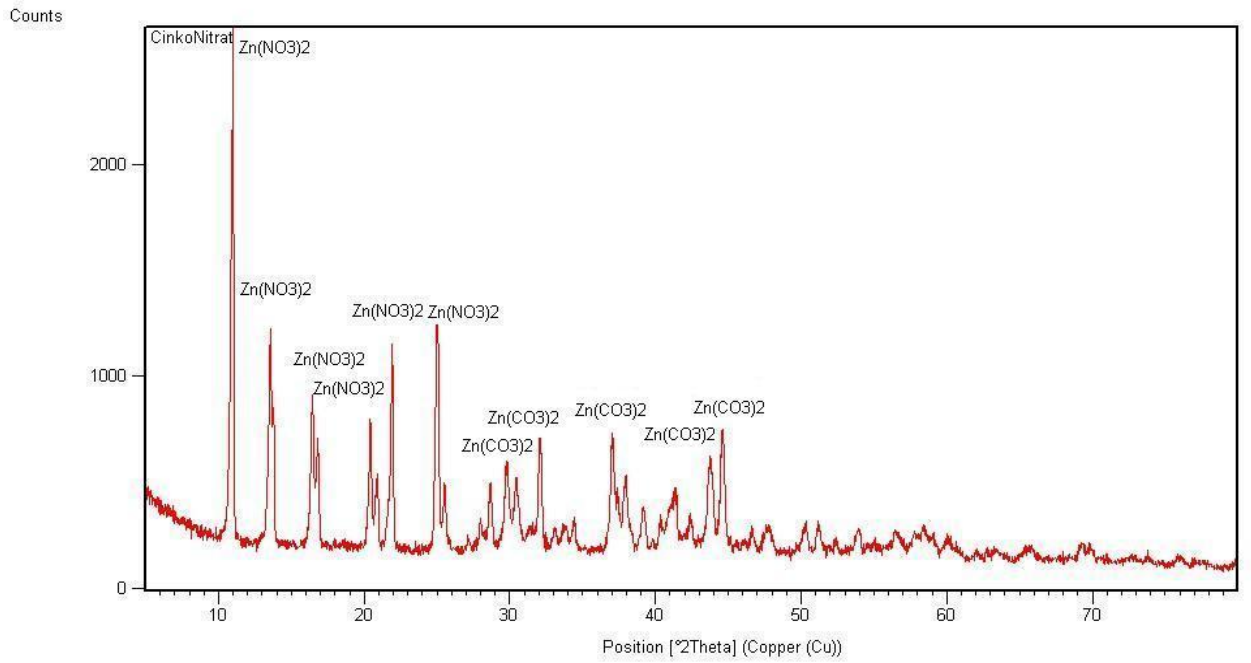


Şekil 4.14 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ XRD analiz sonucu

Çinko hidroksitin seyreltik nitrik asit ile reaksiyonu sonucunda çinko nitrat üretimi gerçekleşmiştir. Üretimi gerçekleşen çinko nitrat Şekil 4.15' de ve XRD analiz sonucu Şekil 4.16' te verilmiştir.



Şekil 4.15 Üretimi gerçekleşen çinko nitrat



Şekil 4.16 Üretimi gerçekleşen çinko nitratın XRD analiz sonucu

5. SONUÇ

➤ Yapılan XRF analiz sonucuna göre çinko miktarı ZnO cinsinden %36,15, metalik çinko cinsinden % 29,04 olarak bulunmuştur. Simitsonit cevherinin en yüksek oranda içerdiği mineral çinkodur. Arkasından kurşun ve demir gelmektedir. Sonuçlar Tablo 5.1 ve Tablo 5.2' de görülmektedir.

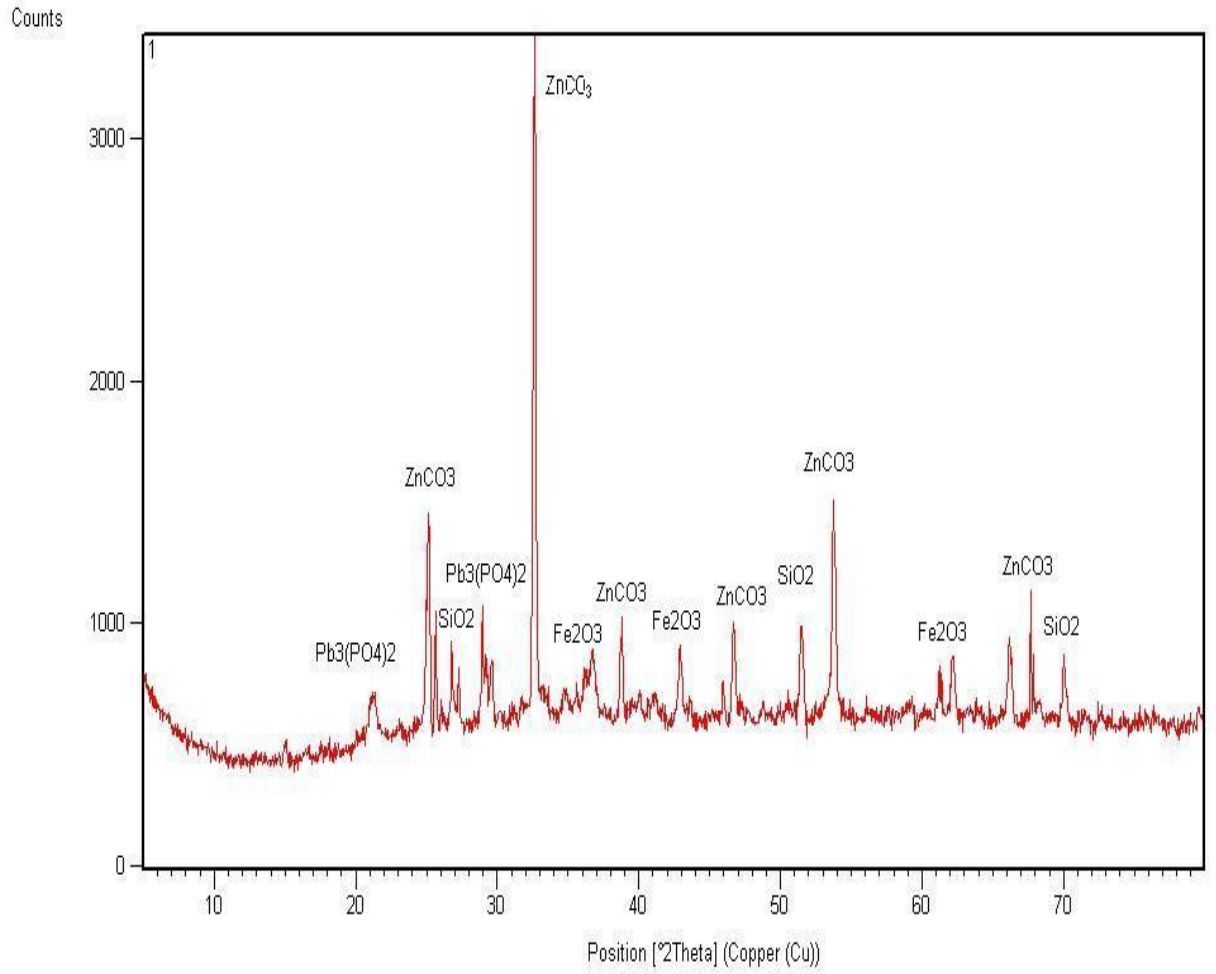
Tablo 5.1 XRF ile simitsonit cevherinin kimyasal bileşimi

Bileşen	Konsantrasyon(%)	Bileşen	Kons.(%)	Bileşen	Kons.(%)
Na ₂ O	8,29	Ba	1,058	Br	< 0,00010
MgO	3,785	Cl	0,00009	Y	< 0,00071
Al ₂ O ₃	4,484	Mo	0,0169	La	< 0,0010%
SO ₃	0,4737	Cd	0,0396	WO ₃	< 0,00025
K ₂ O	0,1127	Cr ₂ O ₃	< 0,00074	Hg	< 0,00020
CaO	5,528	ZrO ₂	< 0,068	Tl	< 0,00020
ZnO	36,15	Ag	< 0,00051	Bi	< 0,00020
Fe ₂ O ₃	30,72	Nb ₂ O ₅	< 0,0014	NiO	< 0,00026
PbO	7,383	In	< 0,00051	CuO	< 0,00013
Ta ₂ O ₅	0,675	SnO ₂	< 0,00077	Ge	< 0,00010
Sb ₂ O ₅	0,0303	Te	< 0,00071	Se	< 0,00010
MnO	0,4848	SiO ₂	< 0,0011	CoO	< 0,00039
SrO	0,0097	V ₂ O ₅	< 0,00090	TiO ₂	< 0,00084
As ₂ O ₃	0,763	P ₂ O ₅	< 0,00069	Toplam : % 100	

Tablo 5.2 XRF ile simitsonitin içerisinde bulunan elementlerin % miktarı

Element	Kons. (%)	Element	Kons. (%)	Element	Kons. (%)
Na	6,15	Fe	21,49	Si	< 0,00051
Mg	2,282	Pb	6,854	P	< 0,00030
Al	2,373	Ta	0,553	Ti	< 0,00051
S	0,1897	Bi	< 0,00020	V	< 0,00051
K	0,0936	Hg	< 0,00020	Cr	< 0,00051
Ca	3,951	Tl	< 0,00051	Co	< 0,00030
Zn	29,04	Tl	< 0,00020	Ni	< 0,00020
As	0,578	P	< 0,00030	Cu	< 0,00010
Cl	0,00009	Ge	< 0,00010	Se	< 0,00010
Mo	0,0169	Br	< 0,00010	Y	< 0,00071
Cd	0,0396	Zr	< 0,051	Nb	< 0,0010
Ba	1,058	Ag	< 0,00051	In	< 0,00051
Sb	0,0228	Sn	< 0,00061	Te	< 0,00071
Mn	0,3755	La	< 0,0010	W	< 0,00020
Sr	0,0082				
Toplam % : % 75,07		Kızdırma kaybı: % 22,73		Toplam : % 100	

➤ Yapılan XRD analiz sonuçlarına göre; smitsonit cevheri için XRD grafiği Şekil 5.1 'de ve pik listesi Tablo 5.3' de, verilmiştir. Tablo 5.3' deki smithsonite cevherine ait pik listesine bakılarak Şekil 5.1 'teki piklerin smitsonit cevherine ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.1 XRD analiz sonucu

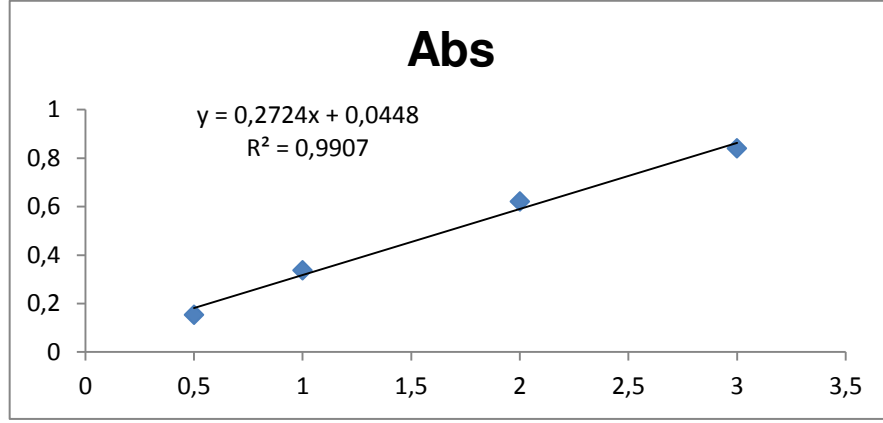
Tablo 5.3 Simitsonit cevherine ait pik listesi

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
15,0333	75,07	0,1948	5,89336	2,66
21,1781	185,85	0,3897	4,19528	6,59
25,1608	831,74	0,1624	3,53950	29,48
25,6632	328,38	0,1299	3,47134	11,64
26,7740	298,33	0,1299	3,32979	10,57
15,0333	75,07	0,1948	5,89336	2,66
21,1781	185,85	0,3897	4,19528	6,59
25,1608	831,74	0,1624	3,53950	29,48
25,6632	328,38	0,1299	3,47134	11,64
26,7740	298,33	0,1299	3,32979	10,57
27,2751	165,91	0,1948	3,26975	5,88
28,9448	476,69	0,0974	3,08482	16,90
29,6308	236,08	0,2598	3,01494	8,37
32,6370	2821,30	0,1948	2,74378	100,00
34,7739	94,66	0,3897	2,57990	3,36
36,7446	274,50	0,1948	2,44594	9,73
38,7774	331,75	0,1948	2,32227	11,76
42,8963	301,44	0,2273	2,10835	10,68
46,6424	332,36	0,2273	1,94738	11,78
51,4717	432,50	0,1624	1,77544	15,33
53,7490	891,59	0,1948	1,70547	31,60
61,2899	84,23	0,3247	1,51248	2,99
62,1614	242,35	0,2273	1,49336	8,59
66,2337	287,84	0,2598	1,41107	10,20
67,7487	193,22	0,3897	1,38316	6,85
70,0232	290,55	0,1584	1,34259	10,30

➤ Bu çalışmada 5 parametre ve her birine karşılık gelen 5 seviye için L25 (5⁵)' li ortogonal dizi kullanılarak 25 deney yapılmıştır. Hata oranını azaltmak için deneyler bir seri tekrarlar tekrarlanmıştır.

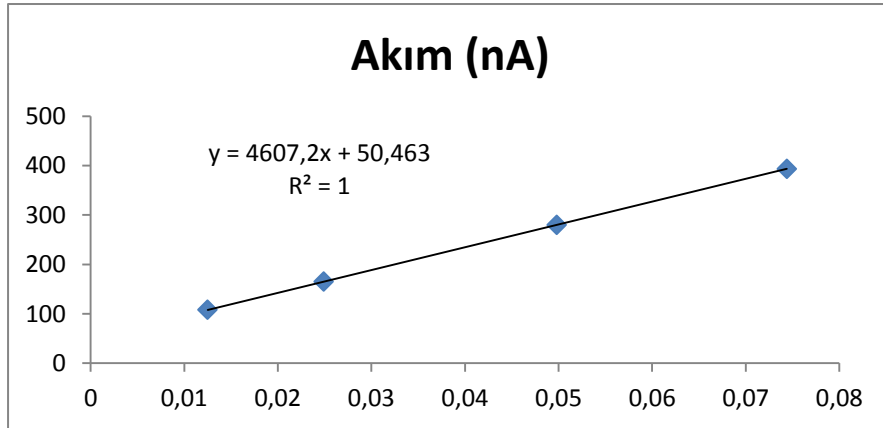
➤ L25' li deney düzeneğine göre yapılan deneyler sonucunda çözeltiye geçen çinko miktarı AAS ve voltammetri cihazlarıyla ölçülmüştür.

➤ AAS ve voltammetri cihazında çinko miktarının tespit edilmesi için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. AAS için 0,5 ppm ile 3 ppm derişim aralığında, voltammetri için ise 0,0125 ppm ile 0,0744 ppm derişim aralığında kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3' te AAS ve voltammetri için oluşturulan kalibrasyon grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.2 Deneydeki AAS kalibrasyon grafiği

➤ Şekil 5.2' deki AAS kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak optimum koşullarda çözündürülen cevherin çinko içeriğinin, % 99,98' nün çözeltiye alınabildiği bulunmuştur.



Şekil 5.3 Deneydeki voltammetri kalibrasyon grafiği

➤ Şekil 5.3' deki voltammetri kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak kral suyunda tümünden çözünmüş olan simitsonit cevherinin % 31,775' nin Zn metali içerdiği tespit edilmiştir. Bu yüzde kullanılarak yapılan hesaba göre optimum koşullarda çözündürülen cevherin Zn içeriğinin % 99,66' nın çözeltiye alınabildiği bulunmuştur.

➤ Çalışma planlanma aşamasında $H_2C_2O_4$ ve HCl asitler ile yaptığımız denemelerde en iyi sonuçlar nitrik asit ile alınmıştır. Bu asidin tercih edilmesinin sebebi, cevher içerisinde çok miktarda bulunan Zn, Pb ve Fe elementlerinden Zn ve Pb' nun tamamına yakını, Fe' in ise daha az miktarını çözmesidir.

- HNO_3 asit ile optimum koşullar altındaki çözündürme işleminde cevherdeki çinkonun ortalama % 99,82 oranında çözündüğü, Pb' un ve Fe' in ise sırasıyla % 86,52 ve % 27,91 oranında çözündüğü belirlenmiştir.
- Klasik yöntemlerle 5 parametre 5 seviye için 3125 ($5 \times 5 \times 5 \times 5 \times 5$) deney yapılması gerekirken, Taguchi' nin geliştirdiği $L_{25}(5^5)$ li ortogonal dizi ile 25 deney yapılarak zamandan büyük kazanım sağlanmıştır.
- Elde edilen verilerin istatistiksel hesaplamaları Minitab-16 programında yapılmıştır.
- $L_{25}(5^5)$ ortogonal dizini kullanılarak belirlenen şartlarda yapılan deneyler sonucunda, her bir deney konfigürasyonu için 'Ortalama' ve 'S/N oranı' değerleri bulunmuştur. Analizler S/N oranları kullanılarak yapılmıştır. Simitsonitin nitrik asit içerisinde çözünme koşullarına etki eden parametreler, '*en büyük en iyi (Larger is better)*' performans karakteristiği ile optimize edilmiştir. Sonuçlar grafiksel yöntemlerle analiz edilmiş olup ANOVA (varyans) analizi metoduyla incelenmiştir.
- AAS ve voltammetri analiz sonuçlarının S/N oranına göre çizilen grafiklerinde, $A_5B_2C_3D_4E_4$ kombinasyonu ortalama kapasitenin en yüksek değerini vermektedir. Grafikte A: Sıcaklık, B: Katı/Sıvı oranı, C: Asit konsantrasyonu, D: Karıştırma hızı ve E: Reaksiyon süresini ifade etmektedir. S/N oranına göre hesaplanan en iyi faktör-seviye kombinasyonu $A_5B_2C_3D_4E_4$ olarak tespit edilmiştir. Maliyetlerinde dikkate alındığı optimum şartlar ise $A_4B_5C_3D_4E_4$ olarak belirlenmiştir. Buna göre optimum proses şartları sıcaklık 40°C , katı/sıvı oranı 10/100 g/mL, asit konsantrasyonu % 15, karıştırma hızı 1000 rpm ve reaksiyon süresi 60 dakikadır.
- Hem AAS hem de voltammetri sonuçları baz alınarak yapılan istatistiksel hesaplamalara göre maksimum çözünme koşulları; sıcaklık 50°C , katı/sıvı oranı 1/100 g/mL, asit konsantrasyonu % 15, karıştırma hızı 1000 rpm ve reaksiyon süresi 60 dakika olarak bulunmuştur.
- Optimum koşullar altında çözeltiye geçen Zn miktarı AAS için % 99,98 ve voltammetri için % 99,66' tür.
- Minitab 16 programının istatistiksel sonuçlarına göre simitsonit cevherindeki Zn' un HNO_3 asitte çözünmesinin tahmini değeri AAS için % 99,80, voltammetri için ise % 99,24' tür. Bu sonuçlara göre Taguchi metoduyla hesaplanan tahmin değerinin AAS ve voltammetri sonuçları ile de desteklendiği görülmektedir.
- Yapılan analizde sütun farkları metoduna göre çözünme prosesinde en etkin parametre sıcaklık parametresidir. Diğer parametrelerin etkisi sırasıyla karıştırma hızı, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve katı-sıvı oranı şeklinde azalmaktadır.
- AAS ve voltammetriyle elde edilen verilerin Anova analiz sonuçlarına göre Anova tablosu oluşturulmuştur. Bu tablodaki p değerlerine bakıldığında $\alpha=0,05$ anlamlılık düzeyinin altında kalan tek değer sıcaklık parametresidir. Bu durum sıcaklık parametresinin

sistem performansı üzerinde önemli etkisi olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda % 95 güven seviyesi tablosuna bakılarak yapılan kıyaslama sonucu sadece sıcaklık parametresinin bu güven seviyesini sağladığı görülmüştür.

➤ Hem AAS hem de voltammetri cihazlarıyla elde edilen veriler ve istatistiksel sonuçlar karşılaştırılmış, birbiriyle uyumlu oldukları bulunmuştur.

➤ Deney sonucunda simitsonit cevherinin nitrik asit içerisinde çözünmesinin optimum koşulları başarılı bir şekilde tespit edilmiştir. Bununla birlikte, Taguchi yöntemi ile sonuçlara daha az sayıda deneyle ulaşılmış olması, yöntemin avantajlı olduğunu göstermektedir.

➤ Bulunan optimum koşullar ışığında simitsonit cevheri çözündürülerek bileşimindeki çinko, ilk olarak çinko sülfüre, daha sonra çinko hidroksite dönüştürülmüş ve en son çinko nitrat bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler için XRF ve XRD analizi ile doğrulama yapılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Anonim 2006, 'Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013) Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu' Ankara.
- [2] Anonim 1993, 'Türkiye Kursun-Çinko Envanteri', MTA Yayınları, No:199, Ankara.
- [3] http://www.mta.gov.tr/v2.0/maden_rezervleri (26.11.2013)
- [4] Anonim 2001, 'Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu', Ankara.
- [5] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Çinko> (28.11.2013)
- [6] Cengiç, S., 2007, 'Çinkolu Atıkların Hidrometalurjik Yöntemlerle Kazanılması' Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [7] Anonim, 2000, 'Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Demirdışı Metaller Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu', Ankara.
- [8] Anonim, 1998, 'Türkiye Çinko Envanteri', İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul.
- [9] Addemir, O., Açma, E., Arslan, C., 1995, "Çinko" Sistem Yayıncılık, İstanbul.
- [10] Güler, Ç., Çobanoğlu Z., 1997, 'Kimyasallar ve Çevre' Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 50, 1. Basım:3500, Ankara.
- [11] Öktüren, A.F., Sönmez, S., 2006 'Ağır Metal Toksikitesinin Bitki Metabolizması Üzerine Etkileri', Derim 23 (2), 36-45.
- [12] Hurşit, M., 2008 'Smitsonit (çinko karbonat) Cevherinin Glukonik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği ve Ultrases Enerjisinin Etkisi', Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- [13] Gümüş, R. 2009 'Simitsonit Cevherinin Borik Asit Çözeltisi İçerisinde Çözünme Kinetiği' Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Manisa.
- [14] Ameyhyst Galleries Inc. 1998, The Mineral Smithsonite.
- [15] Graf, D.L., 1961, 'Crystallographic Tables For The Rhombohedral Carbonates American Mineralogist', 46, p.1283-1316.
- [16] Böttcher, M.E., 1995 'The Formation of Rhodochrosite-Smithsonite ($MnCO_3$ - $ZnCO_3$) Solid Solutions at 5°C' Mineralogical Magazine 59, 481-488.
- [17] <http://webmineral.com/data/Smithsonite.shtml> (26.11.2013)
- [18] Santoro, L., Boni, M., Herrington, R., Clegg, A., 2013 'The Hakkari Nonsulfide Zn-Pb Deposit in the Context of Other Nonsulfide Zn-Pb Deposits in the Tethyan Metallogenic Belt of Turkey' Ore Geology Reviews 53, 244-260.
- [19] http://tr.wikipedia.org/wiki/Nitrik_asit (29.11.2013)
- [20] http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_nitrate (25.11.2013)

- [21] Galya, T, Sedlarik, V., Kuritka, I., Sedlarikova, J., Saha, P., 2008, 'Characterization of antibacterial polymeric films based on poly(vinyl alcohol) and zinc nitrate for biomedical applications' *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 13, 241–253.
- [22] Dhawan, N., Safarzadeh, S.M., Birinci, M., (2011) 'Kinetics of Hydrochloric Acid Leaching of Smithsonite', *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, Vol.52, No.3, p:209-216.
- [23] Ju, S., Motang, T., Shenghai, Y., Yingnian, L., 2005, 'Dissolution Kinetics of Smithsonite Ore in Ammonium Chloride Solution' *Hydrometallurgy*, 80, 67–74.
- [24] Zhao, Y., Stanforth, R., (2000), 'Production of Zn Powder by Alkaline Treatment of Smithsonite Zn–Pb Ores', *Hydrometallurgy*, 56, 237.
- [25] Bissengaliyeva, M.R., Gogol, D.B., Taimassova, Sh.T., Bekturganov, N.S., 2012, 'Experimental Determination of Thermodynamic Characteristics of Smithsonite' *J. Chem. Thermodynamics*, 51, 31–36.
- [26] Kasman Ş., 2011, 'Lazerle Derin Oyma Tekniğinde EN 7075 Alüminyum Alaşımı için İşlem Parametrelerinin Etkilerinin Taguchi Metodu Kullanılarak İncelenmesi', *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt: 8, No.2, 41-54.
- [27] Özbal, M., 2010, 'Taguchi ve Deneysel Tasarım Metodu', *Almatı*.
- [28] Öztıp, M., 2007, 'Taguchi Deney Tasarım Yöntemi ile Alüminyum Ekstrüzyon Prosesinin İyileştirilmesi' *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri*.
- [29] Besterfield, D.H., Besterfield, C., Besterfield, G.H., Besterfield, M., 1995, 'Total Quality Management', *Prentice Hall Inc., New Jersey*.
- [30] Uslu, T., 2007, 'Faktöriyel Tasarım ve Süreç Optimizasyonu', *Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, Cilt 9, Sayı:1.
- [31] Ross, W., Sykes, S., 1989, 'Optimization of a Hot-stamping Process', *American Supplier Institute Inc., Michigan*.
- [32] Gökçe, B., Taşgetiren S., 2009 'Kalite için Deney Tasarımı' *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt:6, No:1, 71-83.
- [33] Lunani, M., Nair, V.N., Wasserman, G.S., 1997, 'Graphical Methods for Robust Design With Dynamic Characteristics', *Journal of Quality Technology*, Vol. 29, 327-33.
- [34] Montgomery, D.C., 1991, 'Design and Analysis of Experiment', *John Wiley & Sons, Newyork*.
- [35] Şirvancı, M., 1997, 'Kalite için Deney Tasarımı', *Literatür yayınları*, 110, İstanbul.
- [36] Şanyılmaz, M., 2006, 'Deney Tasarımı ve Kalite Geliştirme Faaliyetlerinde Taguchi Yöntemiyle Bir Uygulama', *Dumlupınar Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya*.
- [37] Çömlekçi, N., 1988, 'Deney Tasarımı ve Çözümlemesi', *Anadolu üniversitesi yayınları, Eskişehir*.

- [38] Güngör, B., V. 2003 'Genetik Algoritmalarla Optimizasyon ve Bir Örnek Uygulama' İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [39] Anagün, A.S., 2000, 'Kalite Kontrolde İleri Teknikler' Ders Notları.
- [40] Ross, P.J., 1996, 'Taguchi Techniques for Quality Engineering', McGraw-Hill International Book Company, 1-73.
- [41] Alhalabi K., Sabır E. C., Aralık 2011, 'Antistatik Yağın İplik Kalite Parametrelerine Etkisi', Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 26(2), ss. 19-32.
- [42] Peace, G.S., 1992, 'Taguchi Methods A Hands-On Approach', Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- [43] Hamzaçebi, Ç., 2000, 'Kalite Yönetiminde Taguchi Felsefesi', Gazi Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [44] Hamzaçebi, Ç., Kutay, F., 2001, 'Kalite Maliyetlerine Genel Bir Bakış: Taguchi Kayıp Fonksiyonu' Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt: 7, Sayı: 2, 287-293.
- [45] Saat, M., 2000, 'Kalite Denetiminde Taguchi Yaklaşımı' Gazi Üniversitesi İ.İ.B.F., 97/108.
- [46] Bayrak, Z., 1996, 'Taguchi Yönteminin Kalite Kontrolüne Uygulanması', Kocaeli Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.
- [47] Savaşkan, M., Taptık, Y., Ürgen, M., 2004 'Deney Tasarımı Yöntemi ile Matkap Uçlarında Performans Optimizasyonu', İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Dergisi, Vol.6, 3, 117-128.
- [48] Oktem, H., Erzurumlu, T., Uzman, İ., 2007, "Application of Taguchi Optimization Technique in Determining Plastic Injection Molding Process Parameters for a Thin-Shell Part", Materials and Design, 28, 1271-1278.
- [49] Yang, W.H., Tarng, Y.S., 1998, 'Design Optimization of Cutting Parameters for Turning Operations Based on the Taguchi Metod', Journal of Materials Processing Technology, Vol.84, 122-129.
- [50] Taylan, D., 2009, 'Taguchi Deney Tasarımı Uygulaması' Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- [51] Pignatello J., Ramberg, J.S., 1991-1992, 'Top Ten Triumphs and Tragedies of Genichi Taguchi', Quality Engineering, Vol:4, No:2, p:221-225.
- [52] Durmaz, S., 2008, 'Taguchi Metodunun Kauçuğun Vulkanizasyonu Prosesine Uygulanması', Sakarya Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- [53] Doğan, T., Yartaşı, A., 4 October 2013, 'Optimization of Dissolution of Ulexite in Phosphate Acid Solutions', Scientific Research and Essays, Vol. 8(37), pp. 1796-1801.

- [54] Abalı, Y., Bayça, S., Arısoy, K., Vaizoğullar, I.,A., 2011, 'Optimization of Dolomite Ore Leaching in Hydrochloric Acid Solutions' *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 46, 253-262.
- [55] Demir, F., Dönmez, B. and Çolak, S., 2003, 'Dissolution Kinetics of Magnesite in Citric Acid Solutions', *J. Chem. Eng. Jpn.*, 6, 683.
- [56] Abalı, Y., Çopur, M. and Yavuz, M., 2006, 'Determination of Optimum Conditions for Dissolution of Magnesite with H₂SO₄ Solutions', *Indian Journal of Chemical Technology*, (13) 391-397.
- [57] Abalı, Y., Arga, A., 2006, 'Kolemanitin Asetik Asit Çözeltilerinde Çözünmesinin Optimizasyonu' *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2.2, 89-97.
- [58] Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., 2005, 'Optimization of Dissolution of Ulexite in Water Saturated with Sulphur Dioxide', *Chem. Eng. & Process.*, 44, 1005-1011.
- [59] Küçük, Ö., 2003, 'Uleksitin (NH₄)₂SO₄ Çözeltilerinde Çözülmesinin Optimizasyonu' *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Balıkesir.
- [60] Çopur, M., 2002, 'An Optimization Study of Dissolution of Zn and Cu in ZnS Concentrate with HNO₃ Solutions' *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 16, (4), 191-197.
- [61] Dönmez, B., Çelik C., Çolak, S., Yartaşı, A.,1998, 'Dissolution Optimization of Copper from Anode Slime in H₂SO₄ Solutions', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3382-3387.
- [62] Çopur, M., Pekdemir, T., Çelik, C., Çolak S., 1997, 'Determination of the Optimum Conditions for the Dissolution of Stibnite in HCl Solutions' *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 682-687.
- [63] Erekici, M., 2009, 'Doğal Adsorbanlarla (mısır koçanı, çam kozalağı,pirina, kireç) Arsenik Giderimi' *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Manisa.
- [64] Öztürk, R.,2009, 'Manisa ve Bazı İlçelerin Yeraltı ve İçme Sularında Arsenik Miktarının Tayini' *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Manisa.
- [65] Skoog, A.D., Holler, J., Nieman, T.A., Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., 2004, 'Enstrümental Analiz İlkeleri', *Bilim yayınları*,8.baskı, Ankara.
- [66] <http://www.nuigalway.ie/chem/donal/surfaces10.ppt> (30.12.2013)

7. EK 1

Tablo 7.1 % 95 Düzeyindeki güven aralığı için F tablosu

α	0,05									
	PAY									
PAYDA	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93
200	3,89	3,04	2,65	2,42	2,26	2,14	2,06	1,98	1,93	1,88
500	3,86	3,01	2,62	2,39	2,23	2,12	2,03	1,96	1,90	1,85
1000	3,85	3,00	2,61	2,38	2,22	2,11	2,02	1,95	1,89	1,84

ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI: MELİKE ÜNAL

DOĞUM TARİHİ: 01 /09 /1987

DOĞUM YERİ: İzmir



EĞİTİM DURUMU:

- | | |
|-------------|---|
| 2011- 2014 | : Celal Bayar Üniversitesi - Yüksek Lisans
Fen Bilimleri Enstitüsü - Kimya - Fizikokimya |
| 2007- 2011 | : Celal Bayar Üniversitesi - Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü |
| 2008 – 2013 | : Anadolu Üniversitesi – İşletme Fakültesi - İşletme |
| 2001 – 2005 | : Hayrettin Duran Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Lise) |

- Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2011 yılında dereceyle (2. olarak) mezun oldum.
- 2013 yılında 2013-104 nolu (hızlı proje) 'Simitsonit($ZnCO_3$)'ten Bazı Çinko Bileşiklerinin Üretimi' konulu CBÜ Bilimsel Araştırma Projesi' nde 6 ay araştırmacı olarak çalıştım.
- 25-28 Ekim 2013 tarihinde Ankara Üniversitesi' nde düzenlenen '*Second International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications (NTCA-2013)*' kongresine "Optimization of The Production of Zinc Nitrate From Smithsonite Ore" adlı poster sunumum ile katıldım.