



**SELÇUK  
ÜNİVERSİTESİ**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK - BİLİM VE  
TEKNOLOJİ DERGİSİ**

**SELÇUK UNIVERSITY  
JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE AND  
TECHNOLOGY  
(SUJEST)**

**EISSN 2147-9364**

**HAKEMLİ DERGİDİR**

OWNER/SAHİBİ

Owner on Behalf of Engineering Faculty of Selcuk University **Prof. Dr. Ferruh YILDIZ**  
Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Adına Dekan **Prof. Dr. Ferruh YILDIZ**

Chief Editor/Sef Editör

**Assoc. Prof. Dr. Murat YAKAR**

Editors/Editörler

**Assoc. Prof. Dr. Mustafa TABAKCI**  
**Assist. Prof. Dr. Ömer Kaan BAYKAN**

Advisory Board/Danışma Kurulu

Prof. Dr. Cengiz ALYILMAZ, Ataturk University  
Prof. Dr. Ercan AKSOY, Bitlis Eren University  
Prof. Dr. Lena HALOUNOVA, Czech Technical University  
Prof. Dr. Petros PATIAS, The Aristotle University  
Prof. Dr. Sitki KULUR, Istanbul Technical University

Prof. Dr. Dervis KARABOGA, Erciyes University  
Prof. Dr. Ibaraki SOICHI, Kyoto University  
Prof. Dr. Matchavariani LIA, Tbilisi State University  
Prof. Dr. Seref SAGIROGLU, Gazi University  
Prof. Dr. Vijay P. SINGH, Texas A and M University

Language Editing/Yabancı Dil Editörü

Prof. Dr. Ali BERKTAY

Composition and Printing/Baskı ve Dizgi

Dr. Lutfiye Karasaka  
Res. Assist. Ismail KOC

Correspondance Address/Yazışma Adresi

Selçuk Üniversitesi Muhendislik Fakültesi Dekanlığı  
42075-Kampüs, Selçuklu, Konya-TURKEY

Tel : 0 332 241 0 634  
Fax : 0 332 241 0 635  
E-mail : [sujest@selcuk.edu.tr](mailto:sujest@selcuk.edu.tr)  
Web : <http://sujest.selcuk.edu.tr>

## **Editorial Board (Yayın Kurulu)**

- Ahmet Afsin Kulaksiz, Selcuk University, TURKEY
- Alla Anohina-Naumeca, Riga Technical University, LATVIA
- Ashok K. Mishra, Clemson University, USA
- Baris Binici, Middle East Technical University, TURKEY
- Coskun Bayrak, University of Arkansas, USA
- Demetrio Fuentes Ferrera, University of Castilla-La Mancha, SPAIN
- Fahrettin Ozturk, The Petroleum Institute, UAE
- Haci Murat Yilmaz, Aksaray University, TURKEY
- Heinz Ruther University of Cape Town, SOUTH AFRICA
- Homayoun Moghimi, Payame Noor University, IRAN
- Ihsan Ozkan, Selcuk University, TURKEY
- John Trinder, The University of New South Wales, AUSTRALIA
- Kerim Kocak, Selcuk University, TURKEY
- Loredana Judele, Technical University of Iasi, ROMANIA
- Mohamed Bouabaz, Université 20 août 1955-Skikda, ALGERIA
- Mohd Arif Wani, California State University, USA
- Mortaza Yari, University of Tabriz, IRAN
- Ömer Aydan, University of the Ryukyus, JAPAN
- Sanchoy K. Das, New Jersey Institute of Technology, USA
- Selim Dogan, Selcuk University, TURKEY
- Spase Shumka, Agricultural University of Tirana, ALBANIA
- Tahira Geroeva, Baku State University, AZERBAIJAN
- Vladimir Androkhonov, Novosibirsk Soil Research Institute, RUSSIA
- Ali Kocak, Yildiz Technical University, TURKEY
- Alpaslan Yazar, Selcuk University, TURKEY
- Ataur Rahman, University of Western Sydney, AUSTRALIA
- Cihan Varol Sam Houston State University, USA
- Dan Stumbea, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, ROMANIA
- Eva Burgetova, Czech Technical University, CZECH REPUBLIC
- Georgieva Lilia, Heriot-Watt University, UNITED KINGDOM
- Halil Kursad Ersoy, Selcuk University, TURKEY
- Hi-Ryong Byun, Pukyong National University, SOUTH KOREA
- Huseyin Devenci, Selcuk University, TURKEY
- Iraida Samofalova, Perm University, RUSSIA
- Juan Maria Menendez Aguado, University of de Oviedo, SPAIN
- Laramie Vance Potts, New Jersey Institute of Technology, USA
- Mila Koeva, University of Twente, NETHERLANDS
- Mohamed Metwaly Abu Anbar, Tanta University, EGYPT
- Moonis Ali Khan, King Saud University, KSA
- Murat Karakus, University of Adelaide, AUSTRALIA
- Saadettin Erhan Kesen, Selcuk University, TURKEY
- Selcuk Kursat Isleyen, Gazi University, TURKEY
- Shukri Maxhuni, Prizen University, KOSOVA REPUBLIC
- Syed Tufail Hussain Sherazi, University of Sindh, PAKISTAN
- Thomas Niedoba, AGH University of Science and Technology, POLAND
- Zoran Sapuric, University American College Skopje, MACEDONIA

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK, BİLİM VE TEKNOLOJİ DERGİSİ  
Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology  
(SUJEST)

ISSN 2147 – 9364 (Elektronik)

Cilt	4	Eylül	2016	Sayı	3
Volume	4	September	2016	Number	3

İÇİNDEKİLER (CONTENTS)

Araştırma Makalesi (Research Article)

**AGREGALARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNDEN YOLA ÇIKILARAK BETON DAYANIMLARININ YAPAY SİNİR AĞLARI İLE KESTİRİLMESİ**

Prediction of Concrete Strength with Artificial Neural Networks by Using Physical Properties of Aggregates

..... Okan ÖZBAKIR, Sabri Erkin NASUF 165-172

**ORGANO-MODİFİYE NANOKİLİN ALTERNATİF BİR ADSORBAN OLARAK ATIKSULARDAN Cr(VI) UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

Use of an Alternative Adsorbent of an Organo-Modified Nanoclay for the Removal of Cr(VI) from Wastewater

..... Havva TUTAR KAHRAMAN, Serpil EDEBALI 173-181

**ÇOKLU REGRESYON METODUYLA ELEKTRİK TÜKETİM TALEBİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Investigation Of Factors Affecting Demand For Electricity Consumption With Multiple Regression Method

..... Coşkun KARACA, Hacer KARACAN 182-195

**ÇOK ÖLÇÜTLÜ KARAR VERME YÖNTEMİ VE HEDEF PROGRAMLAMA TEKNİKLERİ İLE TEDARİKÇİ SEÇİMİ**

Supplier Selection with in Multi Criteria Decision Making Method and Goal Programming Techniques

..... Emir Hüseyin ÖZDER, Tamer EREN 196-207

**“YEŞİL SENTEZ” YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ GÜMÜŞ NANOTANECİK YÜKLÜ AKTİF KARBONUN KROM(VI) GİDERİMİNDEKİ PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

Evaluation of the Performance of Green Syntheized Silver Nanoparticle Loaded Activated Carbon for the Removal of Cr(VI) Ions

.....Serpil EDEBALI, Havva TUTAR KAHRAMAN 208-215

**COMPARISION OF INTERNATIONAL CODES FOR STEEL ANCHORS DETAILS USING IN SEISMIC STRENGTHENING**

Comparison of International Codes for Steel Anchors Details Using in Seismic Strengthening

..... **Musa Hakan ARSLAN, Mohamud Abdirahman IBRAHIM (English) 216-230**

**LEACHING OF ZINC AND MANGANESE FROM SPENT ZINC-CARBON BATTERIES IN ACETIC ACID SOLUTION**

Leaching of Zinc and Manganese from Spent Zinc-Carbon Batteries in Acetic Acid Solution

..... **Hasan Ali TANER, Tefvik AGACAYAK, Ali ARAS (English) 231-236**

## AGREGALARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNDEN YOLA ÇIKILARAK BETON DAYANIMLARININ YAPAY SİNİR AĞLARI İLE KESTİRİLMESİ

<sup>1</sup>Okan ÖZBAKIR, <sup>2</sup>Sabri Erkin NASUF

<sup>1,2</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İSTANBUL

<sup>1</sup>okanozbakir@yahoo.com, <sup>2</sup>nasuf@itu.edu.tr

(Geliş/Received: 05.03.2015; Kabul/Accepted in Revised Form: 08.03.2016)

**ÖZ:** Hızla gelişmekte olan dünyamızda en yaygın yapı malzemesi hammaddesi ve nihai ürün konumunda olan agreganın önemi gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanı çok geniş olan ve betonun %65-75'ini oluşturan bu yapı malzemesinin mekanik ve fiziksel özelliklerinin bilinmesi mühendislik tasarımlarında çok önemlidir. Betonun en büyük bileşeni olan agreganın sahip olduğu fiziksel ve mekanik özelliklerin betonun dayanım özelliklerine etkisinin belirlenmesi ancak yapılan deneylerle mümkün olmaktadır. Bu çalışmalar uzun zaman almakta ve çoğu zamanda ekonomik olmamaktadır. Bundan dolayı dayanım özelliklerinin belirlenmesi için daha önce yapılmış olan deneysel çalışmalardan yararlanılarak oluşturulan değişik yöntemler de kullanılmaktadır. Bu çalışmada İstanbul Anadolu yakasında değişik 14 ayrı ocaktan elde edilmiş agregaların fiziksel özellikleri, yapılan deneylerle belirlenmiştir. Fiziksel özellikleri belirlenen agregalarla beton örnekleri hazırlanmış ve bu beton örneklerin 7 ve 28 günlük basınç dayanımları ölçülmüştür. Betonun oluşturan agrega dışındaki bütün beton bileşenleri sabit tutularak değişen agregalarda betonun basınç dayanımı izlenmiştir. Deneysel olarak belirlenen değerlerin kestirimi için, Yapay Sinir Ağları Yöntemi kullanılarak modeller geliştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *Agrega, Beton dayanımı, Yapay sinir ağları.*

### Prediction of Concrete Strength With Artificial Neural Networks By Using Physical Properties of Aggregates

**ABSTRACT:** Determination of the effect of the physical and mechanical properties of aggregates that have considerable effect on concrete strength is only possible by conducting a series of experimental studies. These studies take long time and mostly are not economic. Therefore, different methods formed by utilizing the experimental studies done before are used to determine the strength characteristics. In this study, the impact of physical properties of aggregates and using 7-day and 28-day cured concrete has been researched. Then a model has been developed by using artificial neural network (ANN) which the results obtained from the tests. The values determined experimentally have been estimated by developing models in ANN method. It has been observed at the comparisons that the training and test results in the models can be estimated.

**Key Words:** *Aggregate, Artificial neural network, Concrete strength*

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bilindiği üzere kayaç özelliklerinin bilinmesinin kaliteli agrega üretiminde önemi büyüktür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda basınç dayanımı düşük agreganın sadece betonun dayanımını sınırlamakla yetinmeyip, istenmeyen özelliklere sahip olmaları ve yapısal performansını negatif yönde etkilediği görülmüştür. Agreganın kimyasal ve minerolojik bileşimi, petrografik yapısı, özgül ağırlığı, sertliği, dayanımı, fiziksel ve kimyasal kararlılığı, boşluk yapısı ve rengi gibi özellikleri, elde edildiği kayacın özelliklerine bağlıdır. Tüm bu özelliklerin beton kalitesi üzerindeki etkisi büyüktür. Değişen su/çimento oranının agrega türüne bağlı olarak 20 MPa kadar değişkenlik gösterebilmektedir (Alexsander ve Milne, 1995). Yapılan bazı çalışmalar agrega yüzeylerinde kırılma veya çatlak olup olmadığına bağlı olarak, farklı mineral yapıya sahip agregalar arasında önemli farklılıklar gösterdiğini de gözlemlenmiştir (Tasong ve Lynsdale, 1998). Köşeli ve yüzeyi pürüzlü agregaların, yuvarlak taneli agregalara göre, çimento hamuru ile daha kuvvetli bağ oluşturduğunu ve agrega yüzeyinin gözenekli olması durumunda bu bağın, çimento taneleri tarafından daha da güçlendiği görülmüştür (Yeğinboğalı, 1999).

Beş farklı agrega kullanarak yapılan çalışmalarda; su emme oranları yüksek olan agregaların çimento hamuru ile aderansı dışı açık boşluklarda hidrasyon ürünlerinin gelişmesine bağlı olarak yüksek olduğu ortaya çıkmıştır (Kawakami, 1992). Aderans mukavemeti, betonun basınç mukavemeti ve elastisite modülü ile ters orantılıdır. 13 farklı (Kaplan, 1959) kökenli agrega kullanarak 3 ayrı beton karışımı üretilen araştırmada, aynı karışım oranları kullanılmasına rağmen basınç dayanımlarının % 30, eğilme dayanımlarının ise % 40 oranında değişkenlik gösterdiği ortaya çıkmıştır. Agreganın yüzey yapısı, şekli ve elastisite modülü gibi özelliklerinin betonun mekanik davranışında oldukça etkili olduğunu ve dayanımın artması durumunda bu mekanik özelliklerin öneminin arttığını belirtmiştir.

Bütün çalışmalar agrega ile üretilen betonun yüksek dayanımlı bağlayıcılar kullanılsa bile betonun basınç dayanımının artmadığı sonucunu ortaya koymuştur. Yüksek dayanımlı bağlayıcıların kullanılması sadece eğilme ve çekme dayanımını artırmaktadır. Agreganın yüzey özelliklerinin mekanik kenetlenmeye müsait olmamasından dolayı betonun basınç dayanımının düşük olmasına sebep olmaktadır. Buna karşın daha küçük boyutlu agregalar içeren beton, karışımındaki agrega boyutu büyük olan betona nazaran yüksek basınç dayanımına sahip olabilir. Ayrıca, betonun dayanımının düşük olması, agreganın temizliğine, karışımın sıkıştırılmış olup olmamasına, karışım oranlarına ve agrega türüne göre değişebilmektedir. Keza, elastisite modülü yüksek agregalardan elde edilen betonun dayanım özellikleri daha yüksek olabilir.

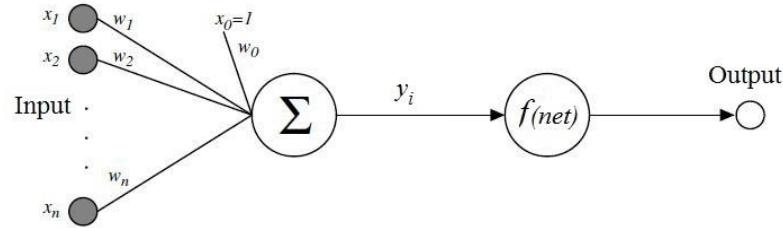
Agrega su emme oranı esas olarak beton karışım hesabında kullanılmaktadır. Agregada su emme oranı, agreganın fiziksel ve mekanik özelliklerine ve dayanıklılığına etki eder. Su emme değeri yüksek agregalar beton karışım suyu miktarını arttıracığından mukavemet düşüklüğüne sebep olur. Su emme kapasitesi yüksek olan agregalar betonun işlenebilirliğini yüksek oranda etkiler; yüksek su emmeye sahip agregalar betonun işlenebilirliğini azalttığı gibi düşük su emmeye sahip agregalar işlenebilirliği artırır. Tortul (Murdock ve diğ., 1991), kayaç olan kireçtaşının, kalsiyum karbonattan oluştuğunu, sert ve yoğun türlerinin betonda en uygun kayaç türü olduğunu belirtilmiştir. En uygun şekilli agrega taneleri küre ve küp şekline mümkün olduğu kadar yaklaşanlardır. Bu şekillerden çok ayrılan elemanlara kusurlu taneler denir. Betonda yer alabilecek yassı tanelerse açık boşluklar oluşturarak, zayıf kesimler oluşturur ve yine çimento ihtiyacını artırır. Çok ince malzemenin fazla olması durumunda betonda olumsuz etkileri olabilmektedir. Bu malzemeler agrega tanelerinin etrafını sararak çimento hamuru ile arasındaki bağı zayıflamasına ve aderansın azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, beton karma suyu miktarını arttırarak betonun dayanım ve durabilitesine olumsuz etki eder (Neville, 1996). Yapılan deneylere göre aşınmaya karşı mukavemeti yüksek olan agregaların basınç mukavemetleri de yüksektir ve bunlarla üretilen betonun basınç ve eğilme mukavemetleri de büyük değerler almaktadır. Agregaların fiziksel özelliklerinin betonun dayanımına olan etkisinin araştırıldığı bu çalışmada İstanbul'un doğusunda yer alan hali hazırda 14 ayrı taş ocağından alınan numuneler kullanılmıştır. Bu araştırmada fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenen agregalarla standartlara uygun beton numuneleri

hazırlanmış ve hazırlanan bu beton numunelerinin 7 ve 28 günlük basınç dayanımları ölçülmüştür. Elde edilen veriler Yapay sinir ağları yöntemi (YSA) kullanılarak oluşturulan modelde kestirim probleminin çözümü için kullanılmıştır. Verilerin 250 tanesi modelin geliştirilmesinde geri kalan 84 adedi ise modelin test edilmesinde kullanılmıştır.

## YAPAY SİNİR AĞLARI (ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS)

Yıllardır bir çok araştırmacı oluşturdukları değişik modellerle betonun dayanım özelliklerini tahmin etmeye çalışmış yapılan deneylerde modellerin doğruluğunu kanıtlaya yoluna gitmişlerdir. 1997'de oluşturulan (Lai ve Sera, 1997), modelde giriş tabakasında; çimento tipi, ince kum, kalın kum, ince agrega, iri agrega, çimento ağırlığı, su çimento oranı ve süper akışkanlaştırıcıyı, çıkış tabakasında ise basınç dayanımını kullanmışlardır. Elde ettikleri basınç dayanımı sonuçlarının deney sonuçlarıyla birbirine çok yakın olduğunu belirtmişlerdir. Yine betonun dayanım (Mukherjee ve Biswas, 1997; Hong-Guang ve Ji-Zong, 2000; Öztaş ve diğ., 2006), özelliklerini tahmin etmek amacı ile beton karışımını oluşturan elemanların oranlarını ve/veya fiziko mekanik özelliklerini kullanılarak elde edilen sonuçların yüksek oranda deneylerden elde edilen sonuçlara çok yakın olduğu belirtilen bir çok çalışma mevcuttur.

YSA paralel çalışmanın getirdiği hız avantajı, yazılım ve donanımla kolay gerçekleştirilebilir olması, hücrelerdeki bilgi kaybının veya hücre ölümlerinin sistem cevabını önemli ölçüde etkilememesi özellikleri ile sınıflandırma uygulamalarında kullanılan giriş verilerine bir esneklik kazandırmaktadır. Giriş verilerindeki değerler ve hatalar YSA tarafından elimine edilebilmektedir. Ancak ağın öğrenme algoritmasından kaynaklanan yerel optimumlara takılması ağın performansını düşürmektedir. YSA, insan beyninin nöron sistemlerini temel alarak geliştirilmiş ve dizayn edilmiş bilgi işleme sistemidir. Ağlar, çok sayıda nöronlardan ve bunların arasındaki ilişkilerden müteşekkildir. YSA'nın temel elemanı olan yapay nöron, biyolojik nöron gibi dendrit ve akson bağlantılarına sahiptir. Komşu hücrelerden nörona gelen bilgiler dendritler aracılığıyla nörona ulaşır. Nörona bağlı dendritlerin ağırlık katsayıları ve nöronun aktivasyon fonksiyonu dikkate alınarak hesaplanan nöron çıkışı, akson vasıtasıyla komşu nöronlara aktarılır. Yapay nöron, biyolojik nöronun bilgi işleme sistemini matematiksel (Şekil 1.) olarak taklit eden bir modeldir. Şekilde matematiksel modeli ve aktivasyon fonksiyonu eğrisi verilen nöronun giriş- çıkış eşitliği aşağıdaki gibidir.



Şekil 1. Nöronların matematiksel modeli ve aktivasyon fonksiyonu

Figure 1. Mathematical model of the neurons and the activation function

Geliştirilen YSA modelinde giriş katmanında agreganın fiziksel özellikleri ( $x_i$ ), çıkış katmanında ise betonun 7 ve 28 günlük basınç dayanımı değerleri kullanılmıştır (Denklem , 1).

$$y_i = f \left( \sum_{j=1}^m w_{ij} x_j + b_i \right) \quad (1)$$

Modelin öğrenme kapasitesini artırmak maksadı ile her iki katman arasında gizli katmanlar kullanılmıştır. Aktivasyon fonksiyonu sigmoid fonksiyonu alınmıştır (Denklem, 2).

$$f(net) = \frac{1}{1 + e^{-net}} \quad (2)$$



YSA'nın eğitiminde ise Geriye Yayılma Öğrenme algoritması kullanılmıştır (Bryson ve Ho, 1969). Eğitim sürecinin herhangi bir aşamasında yapay sinir ağının mevcut ağ parametreleri (ağırlık katsayıları ve biaslar) ve giriş parametre değerlerini kullanarak hesaplamış olduğu basınç dayanımı değeri ile gerçek değeri karşılaştırılmıştır. Bulunan hatayı azaltmak için önce gizli katmanla çıkış katmanı arasındaki bağlantı katsayıları güncellenmiştir. Güncellenmiş yeni ağırlık katsayıları kullanılarak ağ girişinde bulunan giriş parametreleri için çıkış tekrar hesaplanmıştır. Ağ çıkışı ile deney sonucunda gözlenen orijinal çıkış parametresi arasındaki fark önceden belirlenmiş hata değerinin altına düşünceye kadar bu işleme devam edilmiştir. Ağ parametrelerinin güncellenmesinde takip edilen sıra çıkıştan girişe doğru olduğu içinde bu öğrenme algoritmasına geriye yayılma algoritması denir.

Geriye yayılma algoritmasında ağırlık öğrenme performansını etkileyen en önemli parametrelerden birisi öğrenme katsayısıdır. Öğrenme katsayısının çok büyük olması durumunda algoritmanın yerel optimumlara takılması söz konusu olup öğrenme hızında ciddi bir artış gözlenmesine rağmen öğrenme performansında düşüş olması muhtemeldir. Aksi durumda, öğrenme katsayısının çok küçük olması durumunda ise ağırlık öğrenme performansında bir artış söz konusu olmakla beraber öğrenme işlemi çok zaman almaktadır. Bu nedenle öğrenme katsayısı için optimum bir değer belirlenmesi geriye yayılma algoritmasında çok önemli bir husustur. Bu çalışmada yukarıda anılan her iki husustan kaynaklanan dezavantajları bertaraf edebilmek için öğrenme katsayısının adaptif olarak belirlendiği adaptif öğrenme katsayılı geriye yayılma algoritması kullanılmıştır. Momentum katsayısı ise 0,90 olarak seçilmiştir.

#### DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

Marmara bölgesinde bulunan taş ocaklarında üretilen agregalardan uygun numune alma teknikleri kullanılarak elde edilen örneklerle, agregaların fiziksel ve mekanik özellikleri ölçülmüştür. Yapılan mekanik deneyler sonucunda basınç dayanımları elde edilen farklı yapı ve bileşime sahip kireçtaşı agregalarının özgül ağırlık, kuru birim ağırlık, su emme, gevşek - sıkı birim ağırlık, incelik modülü, yassılık modülü ve Los Angeles aşınma deneyleri yapılmıştır.

Bu çalışmalardan sonra betonu oluşturan agregada dışındaki bütün beton bileşenleri sabit tutularak TS 706 standartlarına uygun Çizelge 1.'de verilen oranlarda beton örnekleri hazırlanmıştır. Bu betonların 7 ve 28 günlük basınç dayanımları tek eksenli yükleme koşulu altında beton örneklerinin kırılması suretiyle elde edilmiştir.

Agrega özelliklerinin beton mukavemetine etkisinin araştırılması amacıyla yapılan çalışmalarda kullanılan beton karışımı oranları sırasıyla ağırlık cinsinden aşağıdaki çizelgede görüldüğü gibi alınmış ve karışımdaki oranların aynı kalması sağlanmıştır. Deneylerde özgül ağırlığı 3,17 gr/cm<sup>3</sup> olan CEM I 42,5R çimento kullanılmıştır. Çökme değerinin 10-15 cm civarında tutularak harcın işlenebilirliğini sağlamak amacıyla karışım içerisine akışkanlaştırıcı ilave edilmiştir. Deneyler için numune hazırlanması sırasında; 100 mm ebadında kübik numuneler ve 100x100x500 mm boyutlarında prizmatik numuneler kalıplara dökülmüştür. Numunelerin sıkıştırılması vibrasyonla sağlanmıştır. Dökülmelerinden 1 gün sonra bütün numuneler kalıplarından çıkarılmış kür'e bırakılmıştır. Kür sıcaklığı 20 ± 2 °C ta tutulmuştur. Kür süresine bağlı olarak yapılan her bir deney için, betonlara ait tek eksenli basınç dayanımı 7 ve 28 günlük numuneler için ölçülmüştür. Numunelerin kırılması için ELE – 3000 kN hidrolik pres kullanılmıştır.

#### YSA İLE BETON DAYANIMI KESTİRİMİ (PREDICTION OF CONCRETE STRENGTH WITH ANN)

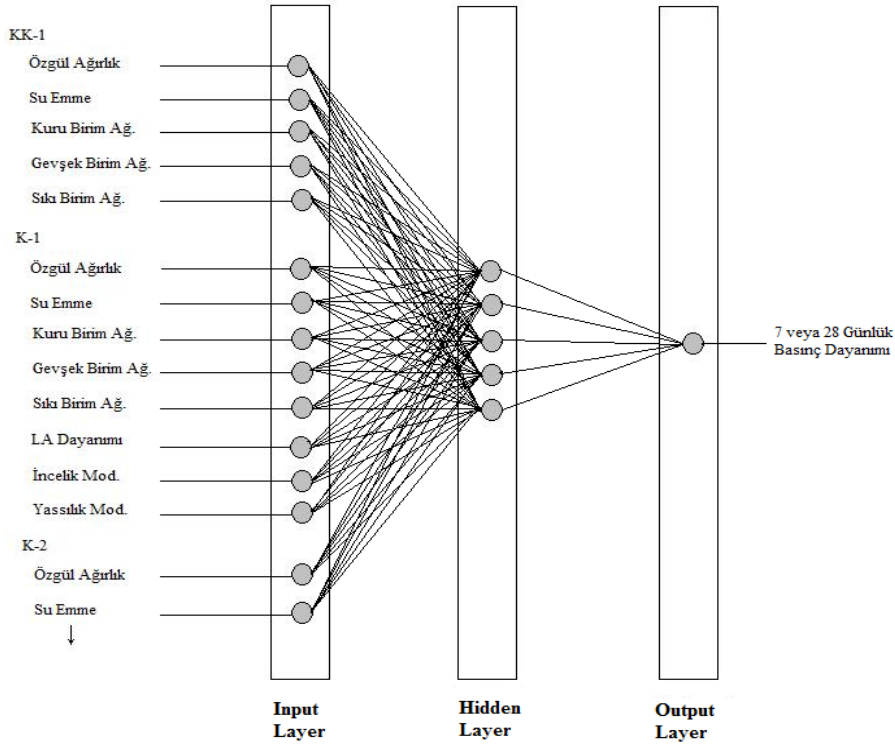
Betonu oluşturan agreganın fiziksel ve mekanik özellikleri 21 farklı parametre ile temsil edilmiştir. Agregada özelliklerini belirleyen bu parametreler her iki yapay sinir ağı modelinde giriş parametreleri olarak kullanılmıştır. Dolayısı ile 7 günlük ve 28 günlük beton dayanımlarını belirleyen her iki YSA giriş katmanı 21 YSA hücrelerinden oluşmaktadır. YSA çıkışında çıkış parametresi olarak yalnızca beton dayanımı bulunduğundan, her iki yapay sinir ağı modelinde çıkış katmanında yalnızca bir hücre bulunmaktadır. Gizli katmandaki hücre sayısının belirlenmesi için kati bir analitik kural

bulunmadığından gizli katmandaki hücre sayısı deneysel olarak farklı sayılarda gizli katman hücre sayısı denendikten sonra beş hücreli gizli katmanlı YSA modelinin en iyi performansı gösterdiği gözlenmiş dolayısı ile gizli katman hücre sayısı her iki YSA modeli için de 5 olarak belirlenmiştir. Gizli katman hücre sayısı 5’den yüksek seçildiğinde YSA’nın eğitim aşamasında performansı yüksek iken test verileri ile çalıştırıldığında performansının ciddi oranda düştüğü gözlenmiştir. Gizli katman hücre sayısı 5 den daha az seçildiğinde ise eğitim aşamasında ağın toplam karesel hatası belli bir değerin altına düşmemiştir. Dolayısı ile ağın gizli katmanı 5 den daha az hücre ile dizayn edildiğinde ağın öğrenme kapasitesinin problemde kullanılan giriş parametreleri ile çıkış parametresi arasındaki ilişkiyi öğrenmeye yetmediği kanaatine varılmıştır.

**Çizelge 1.** Beton numunelerini oluşturan elemanların ağırlıkça dağılımı

*Table 1. Weighted distribution of concrete construction materials*

Malzeme	Miktar Kg/m <sup>3</sup>	Malzeme	Miktar Kg/m <sup>3</sup>
Çimento	260-275	Su	185-195
Kül	67-72	Kırma Kum I.	550-565
Dere Kum	565-573	Kırma Kum II.	485-490
Kırma Kum	200-210	Katkı	2,7



**Şekil 2.** Çalışma kapsamında geliştirilen YSA modelinin yapısı

*Figure 2. Structure of ANN model developed during this study*

Giriş parametrelerinin YSA modeline yapay sinir ağına verildiği 21 hücreli katmana giriş katmanı, beton dayanımı değerini üreten tek hücreli yapıya ise çıkış katmanı adı verilir. Şekil 2.’de gösterildiği

gibi giriş ve çıkış katmanları arasında bulunan katmana ise saklı (gizli) katman adı verilmektedir. Gizli katmandaki hücre sayısının belirlenmesi için, kesin bir analitik ifade olmamakla birlikte, bu katmandaki hücre sayısı deneysel olarak belirlenir. Bu çalışmada her iki uygulama için de gizli katmanda 5 hücre kullanılmıştır.

Toplam 334 numuneye ait veri seti içerisinde 250 adet veri yapay sinir ağının eğitimi sürecinde eğitim verisi olarak kullanılmış, geri kalan 84 veri ise YSA'nın testi için kullanılmıştır. YSA'nın eğitiminde adaptif öğrenme katsayılı geriye yayılma algoritması kullanılmıştır. Geriye yayılma algoritmasında ağın öğrenme performansını etkileyen en önemli parametrelerden birisi öğrenme katsayısıdır. Öğrenme katsayısının çok büyük olması durumunda algoritmanın yerel optimumlara takılması söz konusu olup öğrenme hızında ciddi bir artış gözlenmesine rağmen öğrenme performansında düşüş olması muhtemeldir. Aksi durumda, öğrenme katsayısının çok küçük olması durumunda ise ağın öğrenme performansında bir artış söz konusu olmakla beraber öğrenme işlemi çok zaman almaktadır. Bu nedenle öğrenme katsayısı için optimum bir değer belirlenmesi geriye yayılma algoritmasında çok önemli bir husustur.

Bu çalışmada yukarıda anılan her iki husustan kaynaklanan dezavantajları bertaraf edebilmek için öğrenme katsayısının adaptif olarak belirlendiği adaptif öğrenme katsayılı geriye yayılma algoritması kullanılmıştır. Momentum katsayısı ise 0.9 olarak alınmıştır.

Yapay sinir ağı ile elde edilen beton dayanımı sonuçları orjinal regresyon sonuçları ile karşılaştırıldığında, YSA'nın performansının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile geliştirilen modelden elde edilen 7 ve 28 günlük basınç dayanımı sonuçları Çizelge 2.' de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Deney sonuçları ile modelden elde edilen sonuçlar

*Table 2. Experimental Results and the results obtained from ANN model and LR*

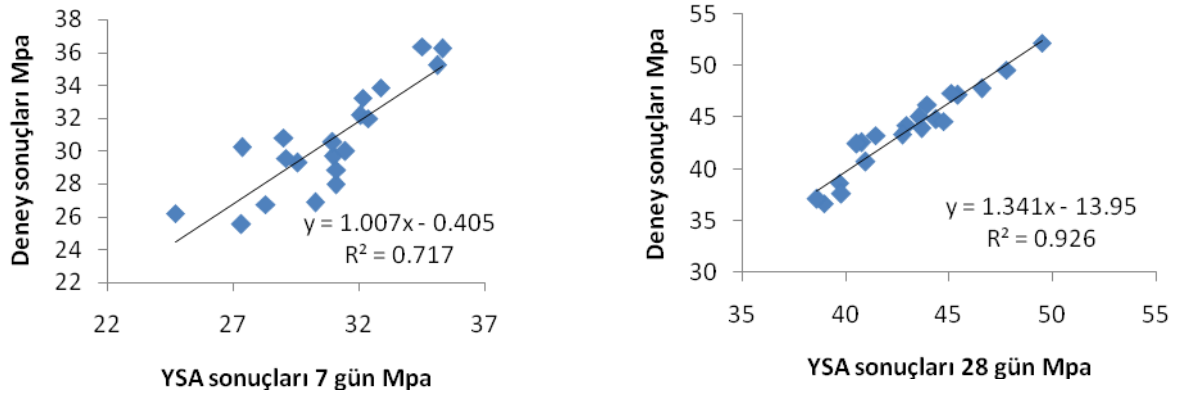
Deney Sonuçları		YSA Sonuçları		Lineer Reg. Sonuçları	
7 gün	28 gün	7 gün	28 gün	7 gün	28 gün
33.22	44.26	32.12725789	42.9363137	36	42.0289
26.77	38.68	28.26225714	39.69422591	23	36.4405
36.25	43.36	35.27807213	42.73748118	35.115	37.9167
35.23	52.2	35.08225829	47.48414092	37.0095	50.6997
36.35	43.24	34.49804368	41.44805031	37	37.1263
27.96	42.6	31.05077833	40.73274924	25.5514	36.5178
25.55	36.66	27.30355324	38.94977761	22	35.6329
30.22	47.22	27.34044116	45.41257893	35.7458	48.2434
30.82	47.78	28.98598356	44.57943099	36.2002	43.8375
29.28	46.25	29.54870803	43.92838776	35.3236	43.6781
26.2	37.59	24.67426176	39.79234982	25.142	36.223
29.58	37.08	29.08801988	38.60778493	25.2295	36.1972
32.18	47.37	32.01457842	45.12464464	35.322	48.1497
33.85	49.62	32.83024107	45.76417535	35.5	47.4612
26.86	40.75	30.23407705	40.97856142	24	41.7905
29.68	43.98	30.9514514	43.6546529	31.8385	43.6875
30	44.82	31.42166165	44.37878468	31.8912	43.668
31.98	44.65	32.35050381	44.72469028	31.8903	43.6758
30.54	42.43	30.92335554	40.51479725	25.9366	37.3872
28.87	45.05	31.06691203	42.52775318	30.2528	37.9957

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapay sinir Ağı (YSA) ile oluşturulan modelden elde edilen sonuçlar ile deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, grafik olarak Şekil 3'de verilmiştir. Buna göre 7 günlük basınç dayanımı için hazırlanan YSA modelinde elde edilen sonuçlar ile deneylerden elde edilen sonuçlar arasında kurulan ilişkinin korelasyon katsayısının 0.717 ve 28 günlük basınç dayanımı için hazırlanan YSA modelinde ise elde edilen sonuçlar ile deneylerden elde edilen sonuçlar arasındaki ilişki ise 0.926'lık bir korelasyon katsayısı ile elde edilmiştir. YSA kullanılarak elde edilen sonuçların deney sonuçlarına yakın olduğu ortaya çıkmıştır.

YSA ile geliştirilen modelden elde edilen 7 günlük basınç dayanım değerleri sonuçlarının gerçek değerleri ortalama %96.2 değerle temsil ettiği görülmüştür. 28 günlük basınç dayanım değerleri ise YSA modelinde %2.8 hata değeri ile tahmin edilmiş buda %97.2 doğruluk değeri ile sonuçlar tahmin edilmiş anlamına gelmektedir. Ancak hata değerleri lineer regresyonda 7 günlük içinde %11.6, 28 günlük değerlerde ise %9'un üzerine çıkmıştır.

YSA sonuçları ile, deneysel veriler Şekil 3.'de karşılaştırıldığında; YSA sonuçlarının % 2.8 gibi küçük bir hata oranıyla deneysel sonuçlarla uygunluk gösterdiği görülmüştür. Hata analizi, yüzdelik mutlak hata esas alınarak yapılmıştır.



Şekil 3. Deney sonuçları ve YSA modelinden elde edilen sonuçların karşılaştırılması

Figure 3. Comparison of the experimental results and the results obtained from ANN model

Aynı şekilde, lineer regresyon analizi ile yapıldığında, lineer regresyon sonuçlarının deney sonuçlarına göre yüzdelik ortalama mutlak hata oranının %11.62 olduğu görülmüştür.

Elde edilen veriler arasındaki korelasyon incelendiğinde lineer regresyon tekniği ile deney sonuçlarının arasındaki  $R^2$  değeri ortalama 0.479 – 0.551 oranları arasında, yapay sinir ağları yöntemi ile 7 günlük için  $R^2$  değeri 0.733, 28 günlük için ise 0.740 değerleri arasında başarı ile tahmin edilebildiği görülmüştür.

Çalışma sonuçları modelin güvenilirliği açısından değerlendirilirse tahmin değerleri ile deneysel değerler arasındaki korelasyon kabul edilebilir düzeydedir. Fakat modellemede daha fazla veri seti kullanılmasının modelin öğrenme ve tahmin etme aşamalarının geliştirilmesi ve daha iyi sonuçların alınabilmesi açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak deneysel çalışmalar, uzun sürelerde yapılabilen, malzeme harcanan ve ekonomik yükümlülük getiren, aynı zamanda teknik personel gerektiren çalışmalardır. Bu yüzden, yapay sinir ağları gibi yapay zeka modellerinin kullanılabilirliği üzerine yapılacak çalışmalarla deneysel çalışmalardaki bu kayıplar ve gereksinimler daha aza indirgenebilir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Alexander, M.G., Milne, T.I., 1995, "Influence of Cement Blend and Aggregate Type on Stress- Strain Behavior and Elastic Modulus of Concrete", *ACI Materials Journal*, Vol. 92, May-June. pp. 227–235.
- Bryson, A.E., Ho Y.C. 1969, " *Applied Optimal Control*", Blaisdell, New York.
- Hong-Guang, N., Ji-Zong, W. 2000, "Prediction of Compressive Strength of Concrete by Neural Networks", *Cement and Concrete Research*, Vol. 30(8), pp. 1245-1250.
- Kaplan, M.F., 1959, "Flexural and Compressive Strength of Concrete as Affected by the Properties of Coarse Aggregates", *Journal of American Concrete Institute*, May, Vol. 72, pp. 1193- 1208.
- Kawakami H., 1992. "Effect of Aggregate Type on the Mechanical Properties of Concrete", *Interfaces in Cementitious Composites*, J.C.Masa (Ed) Toulouse, pp. 179–186.
- Lai, S., Sera, M., 1997, "Concrete Strength Prediction by Mean of Neural Networks", *Construction and Building Materials*, Vol. 11(2), pp. 93-98.
- Mukherjee, A., Biswas, S.N., 1997, "Artificial Neural Networks in Prediction of Mechanical Behavior of Concrete at High Temperature", *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 178(1), pp. 1-11.
- Murdock, L.J., Brook, K.M., Dewar, J.D., 1991, "Concrete and Materials and Practice", 6, London.
- Neville, A.M., 1996, "Properties of Concrete", Fourth and Final Edition, John Willey, G. Sons. pp.56-80.
- Öztaş, A., Pala. M., Özbay, E., Kanca, E., Çağlar, N., Asghar, B. M., 2006, "Predicting the Compressive Strength and Slump of High Strength Concrete Using Neural Networks", *Construction and Building Materials*, Vol. 20(9), pp. 769-775.
- Tasong, W.A., Lynsdale, C.J., 1998, "Aggregate Cement Paste Interface II: Influence of Aggregate Physical Properties", *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, pp. 1453-1465.
- Yeginbogalı, A., 1999, "Betonun iç yapısı", *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Notları*, No:3 Ankara.

## ORGANO-MODİFİYE NANOKİLİN ALTERNATİF BİR ADSORBAN OLARAK ATIKSULARDAN Cr(VI) UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

<sup>1</sup>Havva TUTAR KAHRAMAN, <sup>2</sup>Serpil EDEBALI

<sup>1,2</sup>Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA  
<sup>1</sup>[havvatutar@gmail.com](mailto:havvatutar@gmail.com), <sup>2</sup>[serpilcetin@gmail.com](mailto:serpilcetin@gmail.com)

(Geliş/Received: 04.02.2016; Kabul/Accepted in Revised Form: 03.03.2016)

**ÖZ:** Bu çalışmada, organo-modifiyeli nanokilin sularından Cr(VI) iyonlarının giderimindeki performansı değerlendirilmiştir. Organokillerin değişik pH aralığında ağır metalleri giderebildiği bilindiğinden, hem apolar organik kirleticiler hem de ağır metaller içeren karışık atık su sistemlerinde de etkili olabilecekleri düşünülmüştür. Bu amaçla, oktadesilamonyum (I30E, Nanomer, Nanocor, USA) ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit nanokilin Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanımı ve kesikli sistemde incelenen prosese temas süresi, çözelti pH'sı, başlangıç metal konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Cr(VI) iyon miktarının sulu çözeltilerdeki tayini UV-visible spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) iyonunun organokile adsorpsiyonunda pH 2'de maksimum kapasite gözlenirken, pH'nın 2'den 6'ya artırılmasıyla kapasite azalmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir ve Freundlich izotermeleri deneysel verilerin uygunluğunu test etmek için kullanılmış olup Cr(VI) iyonlarının organokil kullanılarak giderilmesinde gerçekleşen adsorpsiyon reaksiyonlarının Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Organokil, Adsorpsiyon, Cr(VI), Nanoteknoloji

### Use Of An Alternative Adsorbent Of An Organo-Modified Nanoclay For The Removal Of Cr(Vi) From Wastewater

**ABSTRACT:** In this study, the performance of organo-modified nanoclay for the removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions was evaluated. If organoclays can adsorb heavy metals at a variety of environmental pH values, they could be effective adsorbents for mixed-waste systems containing relatively nonpolar organic pollutants and heavy metals. The present work deals with the adsorption of Cr(VI) ions on organo-montmorillonite nanoclay which is modified with octadecylammonium, I30E, and procured from Nanomer, Nanocor, Inc., IL, USA. The sorption of Cr(VI) on organoclay was investigated in a batch arrangement. The influence of contact time, solution pH, and initial metal concentration and amount of adsorbent on the removal of Cr(VI) ions was studied. The amount of Cr(VI) ions left after adsorption process was determined by UV-Visible Spectrophotometer. The Cr(VI) ions adsorption capacity of organoclay showed a maximum at pH= 2 and diminished with increasing pH from 2 to 6. The applicability of the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms was tested. The research of adsorption isotherm demonstrated that, adsorption reactions of organoclay belonged to Langmuir model.

**Key Words:** Organoclay, Adsorption, Cr(VI), Nanotechnology

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Endüstriyel işlemler neticesinde, organik bileşikler, oksiyanyonlar ve ağır metaller gibi çeşitli kirlilikler ortaya çıkmaktadır. Özellikle ağır metallerle birleşen organik kirlilik, çevresel açıdan ele alınması gereken önemli bir problem haline gelmiştir. Bu kirlilikler ve türevleri kanserojen olduğu ve insanlar, hayvanlar veya suda yaşayan bitki ve hayvanlarda toksik etkiye sahip olduğu için, atıksu arıtım teknolojileri ile bunların uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu arıtım teknolojileri arasında, bilinen en etkili ve ekonomik yöntem adsorpsiyon olarak bilinmektedir (Riley ve diğ., 1992; Pehlivan ve diğ., 2012). Etkili bir adsorpsiyon prosesi elde etmek için, uygun bir adsorban madde seçimi çok önemlidir. Yüzey özelliklerine bağlı olarak, adsorbanların çoğu bu kirliliklerden ya sadece organik kirlilikleri veya ağır metalleri giderebilmektedir (Koroğlu, 2004). Bu yüzden, farklı adsorbanlar kullanmak yerine, hem organik kirlilikleri hem de ağır metalleri aynı anda uzaklaştırabilecek alternatif adsorban maddelere ihtiyaç vardır.

En eski zamanlardan beri, insan hayatının önemli bir parçası olan killer, dekoratif eşya yapımından, adsorpsiyona, çimento üretiminden, filtreleme ve gelişen teknolojiyle nanokompozit üretimine kadar geniş kullanım alanları ile dikkat çekmektedir. Özellikle, killer hem ucuz olmaları hem de düşük miktarlarında bile sergiledikleri iyi özellikler sayesinde adsorban madde olarak tercih nedeni olmuşlardır. Bilinen en önemli killerden montmorillonit minerali, yaklaşık 800 m<sup>2</sup>/g değeriyle çok yüksek yüzey alanına sahiptir. Diğer kil minerallerine göre daha yüksek miktarlarda madde adsorplayabilir (Yalçınkaya, 2008). Ayrıca, killerin organokillere dönüşmeleri sırasında, yapılarında bulunan sodyum ve kalsiyum iyonlarının basit bir yer değiştirme tepkimesi sonrasında kilin yüzeyinin organofilik özellik kazanması ve organik fazlarda dağılması sağlanmış olur (Chao ve diğ., 2013).

Genellikle, organokiller ise, yağlar, poliklorlu bifeniller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi apolar organik kirlilikleri sudan uzaklaştırmada belirgin bir performansa sahiptirler. Bununla birlikte, bu tür adsorbanların atık sulardan ağır metal giderimindeki yetenekleriyle literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Tillman ve diğ., 2004; Zhang ve diğ., 2015). Bu anlamda, nanoteknoloji birçok sektörde olduğu gibi (tıp, inşaat, metalurji, tekstil, gıda, vb.) tanecik boyutunun sağladığı özelliklerle birçok malzemenin çevre ıslahı konusunda kullanımına imkan vermektedir. Organokillerin nanoboyutu, genişletilmiş yüzey alanı ve yük özellikleri, metal iyonlarını ve organik bileşikleri tutmasını sağlamaktadır (Khajeh ve diğ., 2013; Oyanedel ve diğ., 2007).

Bu amaçla, apolar organik kirletici ve ağır metal içeren karışık atık su sistemlerinden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için oktadesilamonyum ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit nanokilinin adsorpsiyon prosesindeki performansı incelenmiştir.

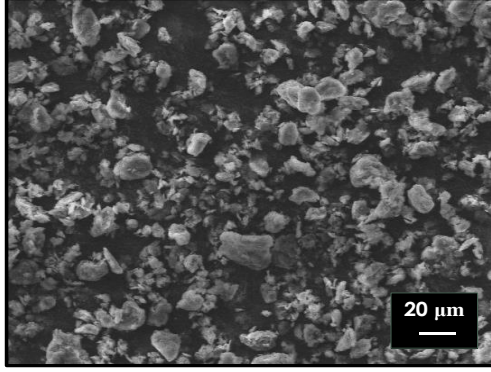
## MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

### Malzemeler (Materials)

Cr(VI) metal çözeltisi K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Merck, USA) tuzundan hazırlanmıştır. pH ayarlanmasında HCl ve NaOH (Merck, USA) kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmış olup tüm kimyasallar analitik derecelidir.

Adsorban madde olarak oktadesilamonyum ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit nanokil (I30E, Nanomer, Nanocor, USA) kullanılmıştır. Bu malzemenin bazı fiziksel özellikleri ve SEM analiz görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. İki silisyum tetrahedronunun arasına alüminyum oktahedrelerinin girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineral sınıfına ait montmorillonit temelli olan ve nano ölçekli tabakaların üstüste yığılmasıyla oluşturulan nanokili incelemek için alınan bu SEM görüntüsünde, partikül boyutunun homojen olduğu görülmektedir. Bu partikül yapısı sayesinde, 750 m<sup>2</sup>/g değerindeki geniş yüzey alanı ve

geniş yüzey reaktivitesi gibi avantajlara sahip olmasından dolayı bu tip nanokiller birçok fiziksel ve kimyasal uygulamalarda tercih edilmektedir.

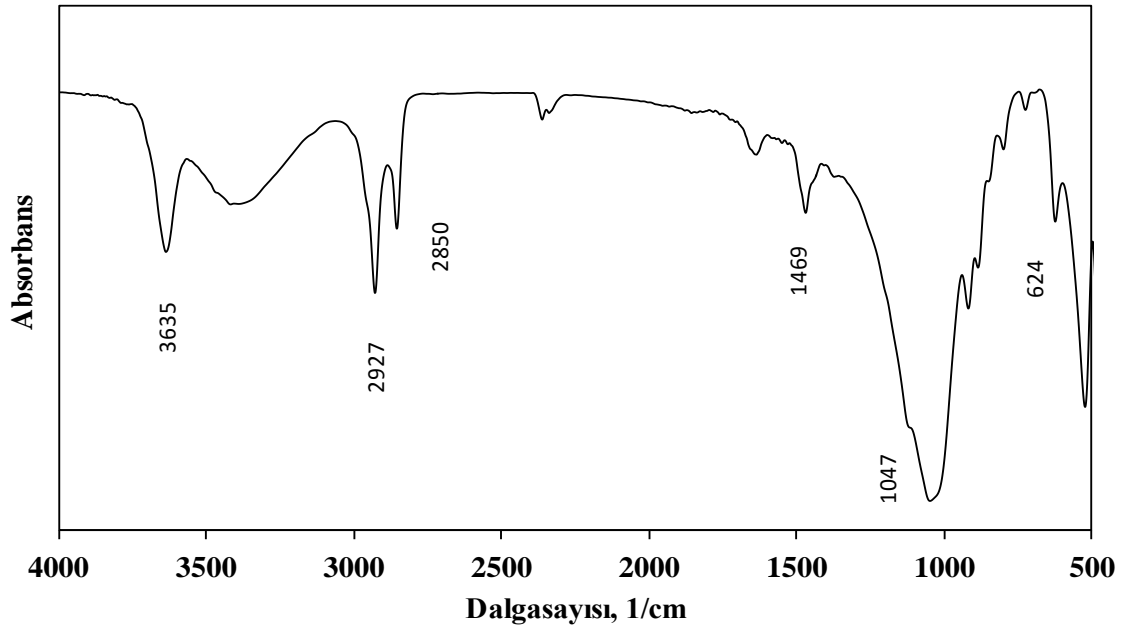


I30E	
Fonksiyonel Grup	: Oktadesil kuaterner amonyum
Yüzey alanı	: 750 m <sup>2</sup> /g
Yoğunluk	: 1,71 g/cm <sup>3</sup> 25°C'de
d(001) (nm)	: 2,34

Şekil 1. Organo-montmorillonit nanokilin SEM görüntüsü ve fiziksel özellikleri

Figure 1. SEM images of organo modified montmorillonite nanoclay and its physical properties

Nanokilin mikro-yapısal karakterizasyonu için elde edilen FTIR spektrumu Şekil 2'de 4000-500 cm<sup>-1</sup> aralığında verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, nanokile ait karakteristik titreşim bandları yapısal (3635 cm<sup>-1</sup>) ve molekülüçü/moleküllerarası hidrojen bağı yapmış O-H gruplarına ait gerilmeler (3394 cm<sup>-1</sup>), yüzeye tutunan suya ait olan H-O-H deformasyonu 1635 cm<sup>-1</sup>, Si-O gerilme 1047 cm<sup>-1</sup>, Al-OH gerilme 914 cm<sup>-1</sup>, (Al, Mg)-O gerilme 843 ve 798 cm<sup>-1</sup>, Al-OH eğilme 624 cm<sup>-1</sup>, oktahedral tabakadaki alüminyuma ait Si-O-Al bükülmesine ait absorpsiyon piki ise 524 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında gözlenmektedir.



Şekil 2. Organo-montmorillonit nanokilin FTIR spektrumu

Figure 2. FTIR spectrum of organo modified montmorillonite nanoclay



### Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları (Batch Adsorption Studies)

Cr(VI) stok çözeltisi  $K_2Cr_2O_7$ 'ın deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Deneyler için istenen konsantrasyondaki çözeltiler, stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Çözelti pH'ı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri yardımıyla istenen aralıklarda ayarlanmıştır.

Adsorpsiyon verimi üzerine pH etkisinin irdelenmesi çalışmalarında, çözelti başlangıç pH'ları 1,0-6,0 aralığında tutularak,  $2 \times 10^{-3}$  M konsantrasyonuna sahip 30 mL hacmindeki çözeltiler kullanılmış ve temas süresi 50 dakika ile oda sıcaklığında karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH ölçümleri Orion 900S2 pH meter ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorbat-adsorban çözeltileri mekanik karıştırıcıda 200 rpm hızıyla karıştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri sonrası mavi bant süzgeç kağıdından süzülen çözeltideki krom miktarları UV-Visible spektrofotometre (Shimadzu UV-1700) ile tayin edilmiştir. 200–600 nm dalga boyu aralığında Cr(VI) maksimum absorbans değerini 540 nm'de vermektedir.

Adsorpsiyon denge izoterm çalışmaları; farklı başlangıç konsantrasyon aralığında ( $1 \times 10^{-2}$ – $1 \times 10^{-1}$  M); adsorban miktarının etkisi; (0,02–0,5 g) aralığında; temas süresi ise (5–100 dakika) aralığında gerçekleştirilmiştir. Denge halindeki çözeltide bulunan metal miktarı Eşitlik 1'den hesaplanmıştır;

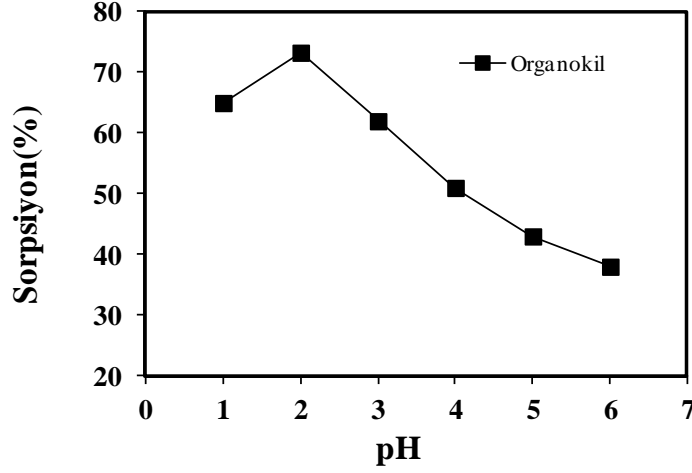
$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (1)$$

$C_0$ , başlangıç konsantrasyonunu ( $\text{mgL}^{-1}$ );  $C_t$ , belli bir (t) süresince uygulanan adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltideki krom konsantrasyonunu ( $\text{mgL}^{-1}$ ) göstermektedir.

### BULGULAR (RESULTS)

#### Cr(VI) Giderimi Üzerine pH etkisi (Effect of pH on Cr(VI) Removal)

pH, adsorbentin yüzey mekanizmasına dolayısıyla kirletici ile adsorbanın bağlanma noktalarına etki ettiği için önemli adsorpsiyon parametrelerinden biridir. pH değeri adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkiler. Ayrıca pH değerine bağlı olarak metal iyonlarının çökmesi ve hidroliz sonucu çözünen türlerin konsantrasyonu değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için metal iyonları ile hidrojen iyonları arasında bir yarışma sözkonusu olduğu için ortamın asitliği metal tutunmasını son derece etkilemektedir. Bu temel nedenlerden dolayı farklı pH değerlerinde Cr (VI) giderme ilk çalışma olmuş ve yüzde giderim değerleri Şekil 3'te verilmiştir.



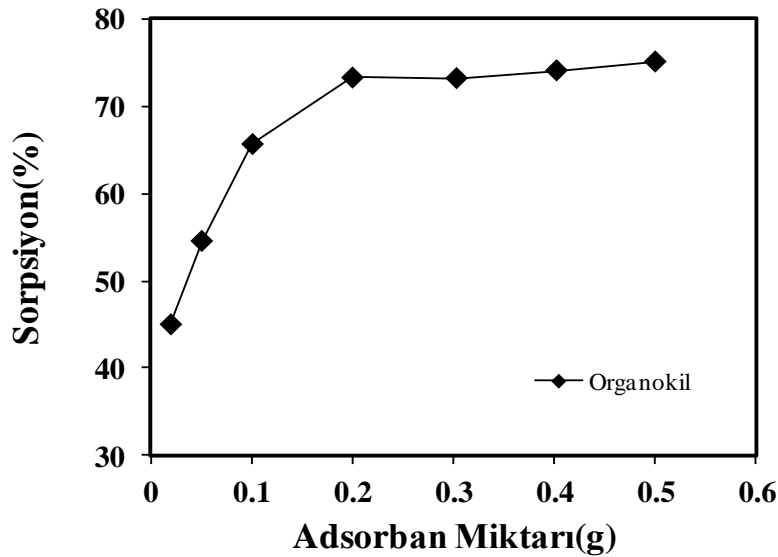
Şekil 3. Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasına pH'nın etkisi

*Figure 3. Effect of pH on the Removal of Cr(VI) by organo-clay*

Şekilde görüldüğü gibi, pH=2'de Cr(VI) iyonu yaklaşık %73 oranında giderilirken bu oran pH=5'te % 43'e düşmektedir. Cr(VI) giderimi ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH düştükçe adsorblanan Cr(VI) miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum, muhtemelen çözelti ortamında fazla OH<sup>-</sup> iyonunun mevcut olması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile ilişkilendirilebilir. Çözeltinin başlangıç pH'sı hem metal bağlayan bölgeleri hem de suyun kimyasını etkilemesi sebebiyle adsorpsiyon veriminin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesi için optimum pH'ın doğru tayin edilmesi gerekmektedir. Ramos ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (1994), ortamda mevcut olan Cr(VI) türlerinin bikromat iyonu (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ve kromat (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) olduğu saptanmış, pH 4'ün altındaki değerlerde HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompleksinin baskın olduğu gözlenmiştir. pH 9 dolaylarında ise en baskın türün CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> olduğu saptanmıştır (Alguacil ve diğ., 2002).

#### Adsorban Miktarının Cr(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Adsorbent Amount On Cr(VI) Removal)

Adsorpsiyon çalışmalarında uygun adsorban miktarının belirlenmesi, gerek maliyet gerekse prosesin etkinliği açısından önem taşımaktadır. Ayrıca adsorbanın yüzey bağlanma noktalarında yer alan fonksiyonel grupların fazlalığı yada eksikliği hedef metallerin uzaklaştırılmasında önemli bir rol üstlenmektedir. Çalışmanın bu kısmında, 2×10<sup>-3</sup> M derişimine sahip 30 mL hacmindeki Cr(VI) çözeltileri (pH=2) ve farklı adsorban miktarları ile bir seri deney yapılmış ve sonuç olarak değişen adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.



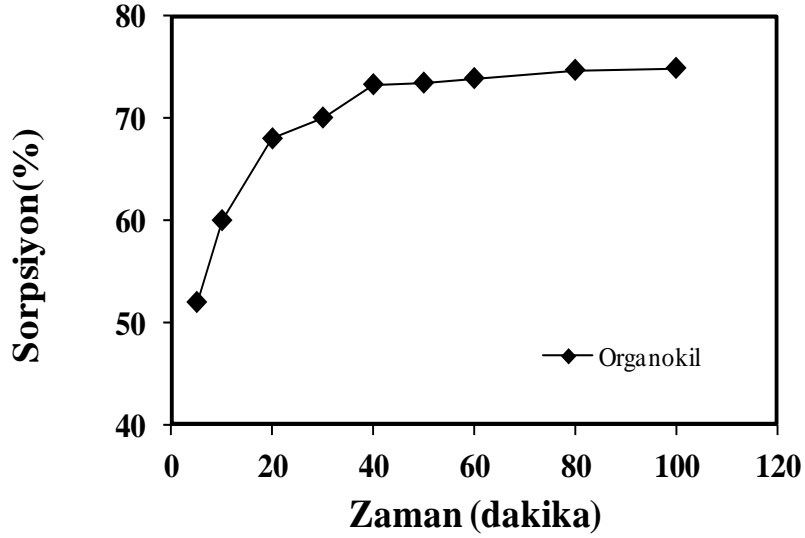
**Şekil 4.** Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasına adsorban miktarının etkisi

*Figure 4. Effect of adsorbent amount on the Removal of Cr(VI) by Organo-clay*

Şekil 4'te yer alan grafik incelendiğinde, adsorban miktarı arttıkça metal giderim oranının da arttığı görülmektedir. 0,02 g adsorban kullanıldığında Cr(VI) % 45 iken; miktar 0,2 grama çıkarıldığında Cr(VI) giderimi %74 olarak kaydedilmiştir. Belli bir plato değerine ulaştıktan sonra uzaklaştırılacak olan metal oranında çok fazla değişiklik kaydedilmemiştir. Kullanılan adsorban miktarının artırılmasıyla yüzey alanı da artacağından birim adsorban kütlelerinde adsorplanan metal miktarı da artmaktadır. Çünkü adsorpsiyon bir yüzey olayı olmakla birlikte verimi ve şiddeti de yüzey alanıyla doğrudan orantılıdır. Literatürde yer alan Cr(VI) giderim çalışmalarında da benzer diagramlar gözlenmektedir (Khezami ve Capart, 2005; Gupta ve Babu, 2009; Edebalı ve Pehlivan, 2010).

#### **Temas Süresinin Cr(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Contact Time On Cr(VI) Removal)**

Adsorpsiyon prosesinin veriminden bahsedebilmek için incelenmesi gereken en önemli parametrelerden biri de temas süresidir. Bu çalışmada, diğer tüm parametreler sabit tutulurken temas süreleri farklılandırılmış ve zamana karşı elde edilen metal giderim oranları belirlenmiştir. 0,2 g adsorban; pH' ı 2,0 olan  $2 \times 10^{-3}$  M derişimindeki Cr(VI) çözeltisi (30 mL) ile farklı süreler uygulanarak karıştırılmış ve zamana karşı adsorpsiyon kapasitesine ait profil elde edilmiştir (Şekil 5). Grafik incelendiğinde, 40 dakikaya kadar olan temas sürelerinde adsorplanan metal miktarı giderek artmakta, ancak 40 dakika sonrasındaki ölçümlerde anlamlı bir fark görülmemekte ve ihmal edilebilecek düzeyde olduğu sonucuna varılmaktadır.



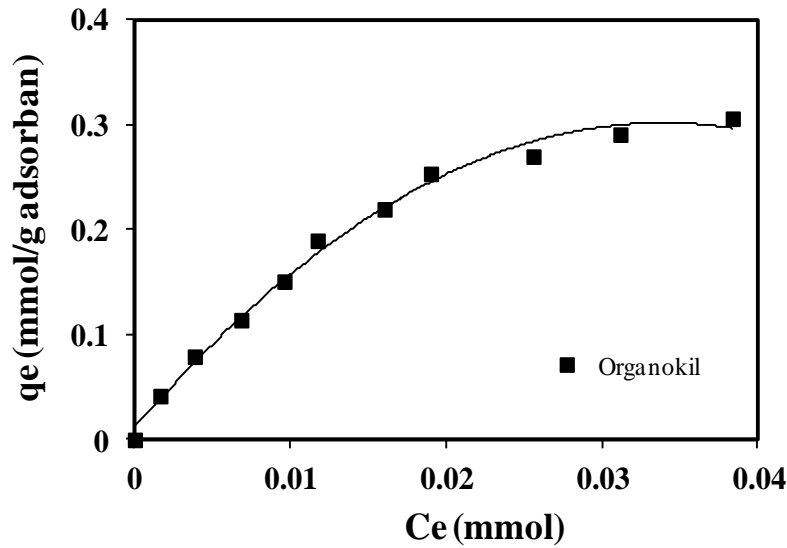
Şekil 5. Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasına temas süresinin etkisi

Figure 5. Effect of Contact Time on the Removal of Cr(VI) by Organo-clay

Şekilden de görüldüğü üzere, başlangıç adsorpsiyon hızı, adsorbanın dış yüzeyine tutunan Cr(VI) iyonları sebebiyle çok yüksektir. Baştaki hızlı adsorpsiyon, başlangıç aşamasında metal iyonlarının adsorpsiyonu için adsorbanın geniş yüzey alanına sahip olması ve adsorpsiyon merkezlerinin serbest olması nedeniyle metal iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkileşebilmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezleri işgal edildikçe, metal iyonları adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru taşınmasıyla metal tutma oranı kontrol altına alınır ve adsorpsiyon prosesi dengeye gelir. Başlangıç periyodundan sonraki yavaş adsorpsiyon, çözeltinin adsorban içine daha yavaş difüzyonu yüzünden olabilir (Guo ve diğ., 2002).

#### Başlangıç Konsantrasyonunun Cr(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Initial Concentration On the Removal of Cr(VI))

Farklı başlangıç derişimleri ile yapılan bu çalışmada ulaşılan denge derişimleri ile birim adsorbat başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması ile izotermelere geçiş yapılabilecektir. Elde edilen bu verilerin izoterm modeline uygunluğunun belirlenmesi için, denge derişimi ile  $C_e/q_e$  arasındaki ilişkinin ortaya konması gerekmektedir. Şekil 6'da verilen eğri oluşumu ile bu ilişki açıklanmış ve  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  değerleriyle elde edilen eğrinin eğim ve kayım değerlerinden izoterm sabitleri elde edilmiştir (Çizelge 1). Sözkonusu eşitliklerde;  $q_e$ , adsorban tarafından adsorplanan metal miktarını (mg/g);  $C_e$ , dengedeki metal konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.



Şekil 6. Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasına başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Figure 6. Effect of initial concentration on the removal of Cr(VI) by organoclay

Çizelge 1. Organokil ile Cr(VI) uzaklaştırılmasında Langmuir, Freundlich ve Scatchard İzoterm sabitleri

Table 1. Constants of Langmuir, Freundlich and Scatchard Isotherm models for the removal of Cr(VI) by organoclay

Adsorban	<u>Freundlich İzotermi</u>			<u>Langmuir İzotermi</u>			<u>Scatchard İzotermi</u>		
	$K_f^a$	$n$	$R^2$	$K_b$	$A_s^a$	$R^2$	$Q_s$	$K_s$	$R^2$
<i>Organokil</i>	0.175	0.66	0.97	56.35	0.4562	0.98	0.462	55.29	0.92

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışma sonucunda, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için oktadesilamonyum ile modifiye edilmiş organo-montmorillonit nanokilinin adsorpsiyon prosesindeki performansı incelenmiş ve verimli sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde yer alan organokil ile ağır metal giderim örnekleri sonuçları kıyaslandığında, gerekli optimizasyon şartları sağlanarak büyük ölçekli uygulamalarda yer alabilme potansiyeli taşımaktadır. Sonuçlara özetle bakıldığında;

En yüksek giderim pH=2'de elde edilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0,2 gram olarak 30 mL çözelti için belirlenmiş, yeterli adsorpsiyon veriminin sağlanması için gerekli temas süresi ise 40 dakika olarak rapor edilmiştir. Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI) gideriminin azaldığı da görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, Langmuir, Freundlich ve Scatchard adsorpsiyon izotermi ile analiz edilmiş, ancak Langmuir adsorpsiyon izotermine daha çok uyduğu tespit edilmiştir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Alguacil F.J., Coedo A.G., Dorado T., Padilla I., 2002. "Recovery of chromium(VI) from hydrochloric acid liquors using the resin Dowex 1×8", *Journal of Chemical Research (S)* 101–104.
- Chao H-P., Lee C-K., Juang L-C., Han Y-L., 2013, "Sorption of Organic Compounds, Oxyanions, and Heavy Metal Ions on Surfactant Modified Titanate Nanotubes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, pp. 9843–9850.
- Edebalı S., Pehlivan E., 2010. "Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 161, pp. 161–166.
- Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z., Xu, H., 2002, "Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, pp.132–137.
- Gupta S., Babu B.V., 2009. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 150, pp. 352–365.
- Khajeh M., Laurent S., Dastafkan K., 2013, "Nano-adsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media)", *Chemical Reviews*, Vol. 113, pp. 7728–7768.
- Khezami L., Capart R., 2005, "Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies", *Journal of Hazardous Materials*, B123, pp. 223–231.
- Köroğlu, F.N., 2004, Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Oyanedel-Craver V. A., Fuller M., Smith J. A., 2007, "Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 309, pp. 485–492.
- Pehlivan, E., Pehlivan, E., Kahraman, H. T., 2012, Hexavalent chromium removal by Osage Orange, *Food Chemistry*, Vol. 133, pp. 1478–1484.
- Ramos, R. L., Juarez Martinez, A., Guerro Coronado, R. M., 1994, "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon", *Water Science and Technology*, Vol. 30 (9), pp. 191–197.
- Riley R., Zachara J., Wobber F., 1992, "Chemical Contaminants on DOE Lands and Selection of Contaminant Mixtures for Subsurface Science Research", U.S. Department of Energy, Washington, DC.
- Tillman F. D., Bartelt-Hunt Jr., S. L., Smith J. A., Alther G. R., 2004, Evaluation of an Organoclay, an Organoclay-Anthracite Blend, Clinoptilolite, and Hydroxy-Apatite as Sorbents for Heavy Metal Removal from Water", *Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 72, pp. 1134-1141.
- Yalçınkaya S. E., 2008, Nanokil – Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhang L., Tao Wu B. Z., Sun D., Li Y., 2015. "Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* Vol. 484, 118–129



## ÇOKLU REGRESYON METODUYLA ELEKTRİK TÜKETİM TALEBİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

<sup>1</sup>Coşkun KARACA, <sup>2</sup>Hacer KARACAN

<sup>1</sup>TEDAŞ Genel Müdürlüğü, Çamlıbel Bölge Koordinatörlüğü, 58030, Sivas, Türkiye

<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 06570, Ankara, Türkiye

<sup>1</sup>coskun.karaca@tedas.gov.tr, <sup>2</sup>hkaracan@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 08.07.2015; Kabul/Accepted in Revised Form: 04.03.2016)

**ÖZ:** Bilindiği üzere üretilen elektriğin makul fiyatlarla tüketiciye sunulabilmesi için ne kadar elektrik tüketileceğinin daha önceden tahmin edilmesi gerekmektedir. Bu durum 4628 ve 6446 Sayılı Elektrik Piyasası Kanunlarının yürürlüğe girmesiyle birlikte serbestleşen elektrik piyasasında elektrik arzının talebi karşılama için yapılan üretim planlarını etkileyen en önemli faktör olmuştur. Talep tahmini için birçok veri analizi yöntemi bulunmaktadır. Bu modellerden bazıları; Yapay Sinir Ağları, Otoregresif Hareketli Ortalamalar ve Basit/Çoklu Regresyondur. Çalışmada elektrik talep tahmini için program geliştirilmiş ve uygulanan yöntemin başarısı çeşitli verilerle test edilmiştir. Geleceğin şebeke yapısı olan akıllı şebekeler için bu konuda yapılan çalışmalar önem arz etmektedir. Çalışmada Basit Regresyon ile yapılan tahminler ile Çoklu Regresyon kullanarak yapılan talep tahminlerinin sonuçları ortaya konulmuştur. Ayrıca, elektrik tüketimine etki etmesi beklenen faktörlerden "Gayri Safi Yurt İçi Milli Hasıla", "Ortalama Yaşam Beklentisi" ve "İnternet Kullanımı"nın tüketime etkileri de gerçekleştirilen programla incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Regresyon, Elektrik tüketimi talep tahmini.*

### Investigation Of Factors Affecting Demand For Electricity Consumption With Multiple Regression Method

**ABSTRACT:** In order to be presented to consumers at reasonable prices, electricity consumption should be predicted before it is generated. This prediction gained more importance with the enactment of the Electricity Market Law No. 4628 and 6446, which liberalized the electricity market. There are many data analysis methods for the prediction of demand. Some of these models are Artificial Neural Networks, Autoregressive Moving Average and Simple/Multiple Regression. Electricity demand forecast for the success of the program has been developed and tested with a variety of methods used in the study data. studies on this issue for smart grids, which is building the network of the future are important. In this study, an electricity demand forecast program is developed by applying regression model, which uses the past data for deriving a conclusion. In addition, simple regression and multiple regressions demand forecasts are presented while investigating the effects of some factors (Gross Domestic National Product, Average Life Expectancy, and Internet Usage) on electricity consumption.

**Key Words:** *Regression, Electricity consumption demand forecasting.*

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

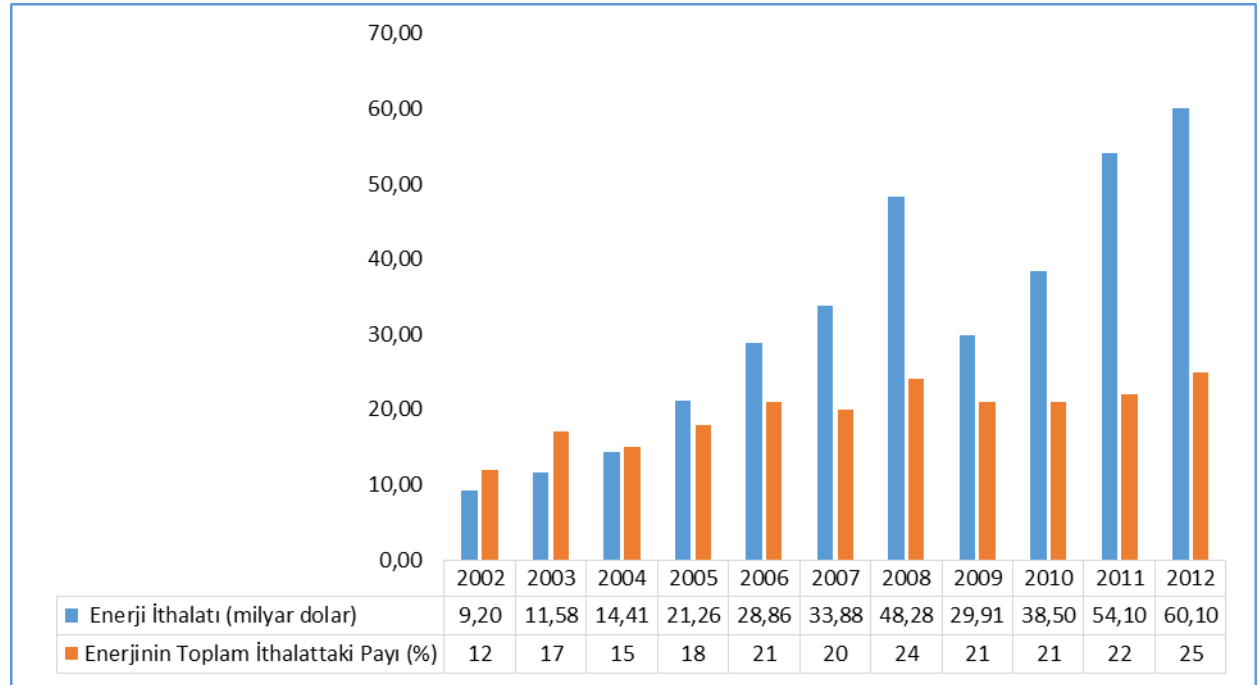
Elektrik enerjisi, günümüzde artık tartışılmaz ve vazgeçilmez bir enerji kaynağı olup her geçen gün bu enerjiye duyulan ihtiyaç artmaktadır. Dünyada heran yaşanan enerji savaşları konunun önemini açıklanması açısından yeterli olacaktır.

Elektrik enerjisinin üretildiği anda tüketilmesi gereken bir enerji kaynağı olmasından dolayı bugün için arzu edilen güçte depolanma şansı da bulunmamaktadır. Bu durumda elektrik enerjisinde arzın ve talebin neredeyse birebir örtüşme zorunluluğu bulunmaktadır. 6446 sayılı Elektrik Piyasası Kanununun ilgili maddesinde özellikle elektrik enerjisinin kesintisiz sürekli kaliteli ve taraflar arası ayırım gözetmeksizin kullanıcıya ulaştırılmasına vurgu yapılmaktadır. Bu da hem dağıtım şirketlerine hem üretim şirketlerine çok disiplinli, planlı ve öngörülü bir çalışma yapma zorunluluğu getirmektedir.

Ayrıca sürekli olarak artan enerji maliyetleri ile daha temiz bir çevre için düşürülmesi gereken CO2 salınımı, enerji kaynaklarının doğru yönetilmesi için bir vazgeçilmezlik ifade etmektedir (Cárdenas ve diğ., 2012).

Diğer ülkelere göre ülkemizde enerji pahalı olup bu durum başta sanayi üretimine olumsuz yansımakta ve diğer ülkelerle rekabeti önemli ölçüde zayıflatmaktadır (Durğun, 2013).

Elektrik enerjisi sektörünün sağlıklı gelişimi için arz, talep, iletim, dağıtım ve fiyatlandırma konularında planlar yapılması büyük öneme sahiptir. Ülkemizin yıllık elektrik enerjisi maliyetinin cari açığa katkısı çok ciddi düzeyde olup özellikle doğalgaz kaynaklı üretimden dolayı ülkemize milyarlarca TL'ye mal olmaktadır. Şekil 1'de görüleceği gibi, 2012 yılında toplam ithalat içinde enerjinin payı %25 oranında olmuştur. Bunun rakamsal olarak ifadesi ise 60,10 milyar USD' dir (Tüik, 2013). Enerji maliyetlerinin çok yüksek oluşu çok iyi düzeyde talep tahmini yapma zorunluluğu doğurduğundan iyi bir talep tahmini yapılması ayrı bir uzmanlık ve birikim ihtiyacını ortaya koymuştur.



**Şekil 1.** Türkiye'nin enerji ithalatı ve cari açığa etkisi (Tüik, 2013)

*Figure 1. Turkey's energy imports and current deficit impact*



## TALEP TAHMİNİ (MODELS OF DEMAND PREDICTION)

Elektrik enerjisi talebi ve elektrik enerjisi tüketiminin tahmini konusunda ilk çalışmalar ülkemizde 1960'larda başlamıştır. Devlet Planlama Teşkilatı elektrik enerjisi tahmini için basit regresyon tekniklerinin kullanımına bu tarihlerde başlamıştır. Benzer çalışmalar, sonradan Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından devam ettirilmiştir (Ünler, 2008).

Enerji sektörünü ekonomiden ayrı bir şekilde tek başına ve detaylı olarak ele alan enerji modelleri; teknoloji planlaması, yatırım planlamasının gerçekleştirilmesi ve talep tahminlerinin üretilmesi gibi işlemlerle birlikte, sektöre özgü bir takım parametrelere yönelik analizlerin yapılmasına da olanak sağlamaktadır (Gültekin, 2009).

Enerji politikalarının yaşamsal bir gerekliliği olan enerji talep tahminlerinin sağlıklı ve güvenilir sonuçlar üretmesi esastır. Tahminlerin dayandırılması gereken temel parametrelerin başlıcaları şunlardır:

- Ekonomik büyüme
- Nüfus (göç, etkin çalışan nüfus, vb.),
- Enerji fiyatları,
- Ekonomik gelişmeler (İthalat,İhracat),
- Enerji politikaları,
- Tüketici davranışları.

Çizelge 1'de görüldüğü gibi, Enerji tüketimi ile özellikle sosyo-ekonomik ve demografik göstergeler arasında oldukça anlamlı bir ilişki vardır (Sozen ve Arcaklioglu, 2007; Kankal ve diğ., 2011; Saravanan ve diğ., 2015)

**Çizelge 1.** Bağımsız değişkenler ve elektrik tüketimi arasındaki korelasyon katsayısı (Saravanan ve diğ., 2015)

*Table 1. Correlation coefficient between independent variables and electricity consumption*

Parametreler	Korelasyon
Nüfus	0.978
İthalat	0.887
İhracat	0.895
Yurt İçi GSMH	0.983
Kişi Başı Milli Gelir	0.985

Bu ilişkilerin bilimsel ve gerçekçi yöntemlerle öngörülmesi ve gerek dünyadaki gerekse ülkemizdeki gelişmeler doğrultusunda, sürekli güncelleştirilmesi doğru bir enerji politikasının ön koşuludur (Pamir, 2005).

Elektrik talep tahminlerinin belirlenmesinde kullanılacak tahmin tekniğinin seçimi önemli bir noktadır. Elektrik talep tahminini etkileyen faktörlerin yapısına bağlı olarak bir metot diğerine göre üstünlük gösterebilir. Bu konuda ülkemiz enerji ihtiyacını ön gören, doğrusal Regresyon , çoklu regresyon ve Artificial Neural Networks (Yapay Sinir Ağları-YSA) modelinin karşılaştırmalı olarak değerlendirildiği çalışmada modellerin karşılaştırmalı sonuçları incelenmiştir (Kankal ve diğ., 2011).

Temelde ekstrapolasyon ve korelasyon olmak üzere iki tahmin metodu vardır. Ekstrapolasyon, geçmiş verilerin ve bu verileri etkileyen güçlerin geçmişte olduğu gibi gelecekte de aynı oranda artacağı varsayılarak yapılan tahmindir. Pek çok ekstrapolasyon yöntemi vardır. Bunların bazıları matematiksel büyüme eğrilerinin yorumlanmasından oluşur. Bazıları ise geçmiş yıllardaki büyüme ortalamalarının, ileri ki yıllar için kullanılmasıdır. Korelasyon, yüklerin diğer faktörlere bağlanmasıyla gerçekleşen tahmindir. Korelasyonun en önemli avantajı büyümeyi etkileyebilen faktörleri önemlerine göre değerlendirmesidir. Korelasyon metodu aynı zamanda tahminlerin gerçek değerlerden sapması

durumunda sebebin belirlenmesinde yardımcıdır (Şener, 2005). Günümüzde yük tahmini için en çok kullanılan yöntemleri şöyle sıralayabiliriz (Alfares ve Nazeeruddin, 2010; Öztemel, 2006):

- Çoklu regresyon
- Üstel yumuşatma
- İteratif yeniden ağırlıklandırılmalı en küçük kareler yöntemi
- Adaptif yük tahmini
- Genetik algoritmalara dayalı ARMAX modelleri
- Yapay sinir ağları,
- Bulanık mantık,
- Uzman sistemler

Tüm bunlara ilaveten yöntemlerin birlikte kullanımıyla karma bir yöntem de uygulanabilir. Bu çalışmada istatistiksel metodlardan biri olan regresyon modeli ile talep tahmini yaparak sonuçları incelenmiştir. Regresyon metodunun tercih edilmesinin temel sebebi bu konuda Yapılan literatür araştırmaları neticesinde elektrik talep tahminlerinde oldukça başarılı sonuçlar vermesidir. Elektrik talep tahminleri ile ilgili farklı metodlarla yapılan talep tahmin çalışmalarının sonuçları ve başarısı Çizelge 2' de ki tabloda gösterilmiştir.

**Çizelge 2.** Elektrik talep tahmininde kullanılan metodların hatalarının değerlendirildiği çalışmadan

*Table 2. The evaluation study error of the methods used in electricity demand forecast (Anderson, 1995)*

Yıllar	Gerçek Enerji Talebi (TWh)	Projeksiyonların Mutlak Yüzde Hataları											
		AR(2)		Regresyon Model 2		CRM		MAED		Ekono metrik Model	Yeni FLN Modeli		
		1996	2000	1996	2000	1996	2000	1996	2000	2000	1996	2000	
1997	103	4,5%		1,1%		1,3%		0,2%				2,8%	
1998	111	15,5%		1,5%		1,0%		0,2%				3,2%	
1999	116	22,4%		2,2%		1,5%		4,4%				5,4%	
2000	125	29,7%		5,7%		4,6%		4,7%				4,6%	
2001	123	30,0%	5,5%	1,0%	6,0%	0,4%	5,5%	15,2%	9,4%	10,9%	12,8%	8,0%	
2002	129	34,6%	0,4%	3,7%	1,8%	1,9%	0,8%	19,4%	14,2%	9,3%	12,6%	7,0%	
2003	141	40,5%	8,6%	9,4%	5,4%	7,4%	6,7%	21,2%	17,0%	9,9%	8,7%	2,6%	
2004	151	45,0%	14,9%	13,8%	11,1%	11,6%	12,5%	23,1%	20,1%	8,7%	5,8%	0,8%	
2005	162	49,2%	21,0%	18,5%	16,1%	16,1%	18,3%	24,1%	22,3%	7,3%	2,3%	4,5%	
MAPE		30,16%	10,08%	6,32%	8,08%	5,09%	8,76%	12,50%	16,60%	9,22%	6,47%	4,58%	

Ancak bu noktada göz ardı edilmemesi gereken bir diğer nokta farklı metodların birbirine kullanım yerlerine göre de üstünlük sağlayabildiğidir. Örneğin Tayvan da yapılan elektrik yük tahmininde ANFIS yöntemiyle en iyi elektrik yük tahminin yapıldığı gözlenmiştir (Ying ve Pan, 2008).

## REGRESYON ANALİZİ (REGRESSION ANALYSIS)

İki değişken arasında bir ilişki bulunup bulunmadığı ve eğer varsa bu ilişkinin derecesinin saptanması istatistiksel çözümlenmelerde sık sık karşılaşılan bir sorundur. Değişkenler arasındaki ilişkinin incelenmesinde regresyon ilk akla gelen tekniktir. İstatistiksel anlamda iki değişken arasındaki ilişki, bunların değerlerinin karşılıklı değişimleri arasında bir bağıllık şeklinde anlaşılır. Gerçekten X değişkeninin değerleri değişirken buna bağlı olarak Y değişkeninin değerleri de değişiyorsa, bu ikisi arasında bir ilişki bulunduğu söylenebilir. Regresyonda değişkenlerin bağımlı değişken ve bağımsız değişken(ler) olarak iki gruba ayrılması bir zorunluluktur. Bağımlı değişken, bağımsız değişken (ler)

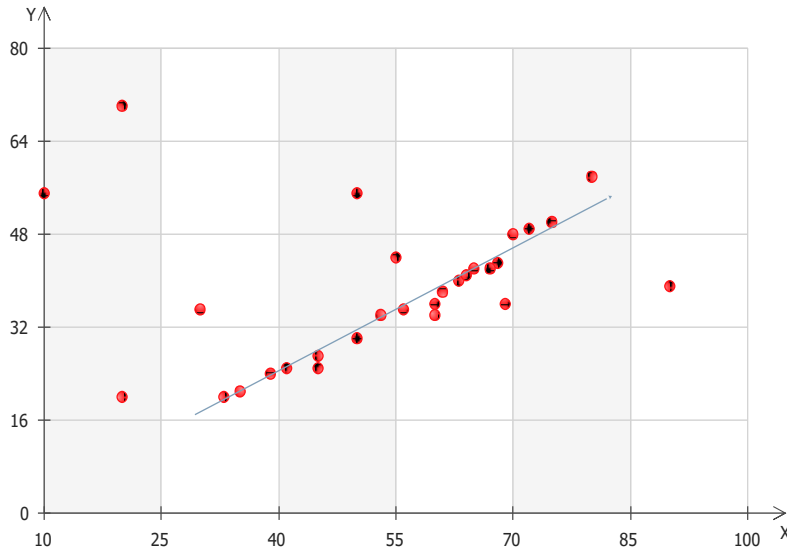
tarafından açıklanmaya çalışılan değişkendir. Regresyonda bağımlı değişken Y ve bağımsız değişken (ler) de X ile gösterilir (Şener, 2005; Chang ve diğ., 2011).

Regresyon analizi ile eldeki verilerden gelecekteki bilinmeyen değişkenlerle ilgili olarak tahminler yapılabilir. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki kurulduktan sonra, bağımsız değişkenin sonucu bilindiğinde bağımlı değişkenin sonucu öngörülebilir (Günaşdı, 2014).

Regresyon analizinde temel olarak, bir bağımlı değişkenin bir ya da birden fazla açıklayıcı değişkene istatistiksel bağımlılığı belirlenmektedir. Burada amaç, bağımsız değişkenlerin bilinen ya da değişmeyen değerlerine dayanarak bağımlı değişkenin değerini tahmin etmektir. Burada başarı uygun ve güvenilir veri setinin bulunabilmesine bağlıdır.

Regresyon analizinde  $x_i$  bağımsız değişkenleri ile  $y_i$  bağımlı değişkenleri arasındaki ilişki matematiksel bir fonksiyon olarak ifade edilir. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki dağılım diyagramının çizilmesiyle iki değişken arasında bir bağlantının kurulup kurulamayacağına, eğer kuruluyorsa nasıl bir fonksiyonun ele alınacağına karar verilir. Aslında öncelikle yapılması gereken iş örneği Şekil 2' de gösterilen bir serpilme diyagramı çizmektir. Bu serpilme diyagramı, ilişki ve ilişkinin fonksiyonu hakkında bilgi verecektir.

Örneğin Y ile X arasında  $Y_i = \alpha + \beta X_i + \epsilon_i$  ( $i=1,2,3,\dots$ ) gibi doğrusal bir ilişki öngörülüyorsa ilk adım modelin bilinmeyen  $\alpha$  ve  $\beta$  parametrelerinin tahmin edilmesidir. Modelin bilinmeyen parametreleri tahmin edildiğinde bağımsız değişken (ler)'in farklı değerleri için bağımlı değişkenin alacağı değeri tahmin etmek regresyonda bir diğer amaçtır. Bağımsız değişken (ler)'in her farklı değer(ler)'i için bağımlı değişkenin değeri sabit ise ortada araştırılacak bir problem yoktur (Şener, 2005).



Şekil 2. Serpilme diyagramı örneği (Kaynar ve diğ., 2009)

Figure 2. Scatter diagram example

Regresyon analizi, değişken sayısına göre;

- Basit regresyon analizi (Tek değişken)
- Çoklu regresyon analizi (Çoklu değişken)

Verilerin dağılımına göre;

- Doğrusal regresyon analizi
- Doğrusal olmayan regresyon analizi

Verilerin kaynağına göre;

- Ana kütle verileriyle regresyon analizi

- Örnek verileri ile regresyon analizi
- Zaman serilerinde regresyon analizi (Eşleştirilmiş zaman serileri) şeklinde gruplandırılır.

Bu çalışmada elektrik talep tahminini etkileyen verilerin dağılımı serpilme diyagramlarında bir doğrusallık arz ettiğinden doğrusal regresyon metoduyla işlemler yapılmıştır. Bununla beraber bağımsız değişken sayısının bir olması durumunda da talep tahmini yapıp sağlıklı sonuçlar alınabileceğinden hem basit doğrusal regresyon hem de çoklu doğrusal regresyon metodu kullanılarak talep tahmini işlemi ele alınıp değerlendirilmiş ve sonuçları ortaya konmuştur.

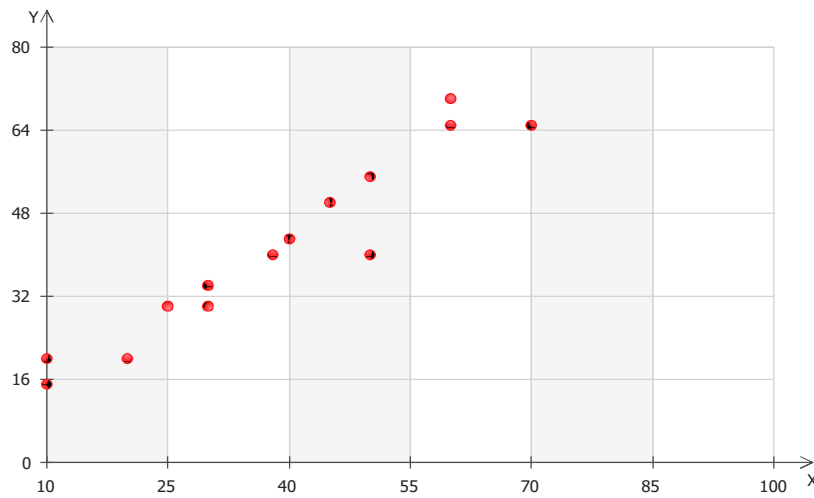
### Çoklu doğrusal regresyon analizi (Multiple linear regression analysis)

Basit doğrusal regresyon analizinde, Y bağımlı değişkeninin tek bir bağımsız değişken X ile arasındaki ilişkinin doğrusal fonksiyonla ifade edilmesine dayanmaktadır. Geçmişteki elektrik tüketim değerlerinin yıllara göre ele alınması buna bir örnektir. Burada basit doğrusal regresyon ilişkisini elde etmek için Y bağımlı değişkenine geçmiş yıllardaki veriler girilmekte, X bağımsız değişkeni için ise yıl değeri ele alınmaktadır. Basit doğrusal regresyon modeli, aşağıdaki formül ile açıklanmaktadır;

$$Y_i = \alpha + \beta X_i + \epsilon_i \quad (1)$$

Eşitlik (1) de  $\alpha$  ve  $\beta$  parametrelerini bulmak için X serbest değişkeni, Y bağımlı değişkeni ve  $\epsilon$  hata terimi ile ilgili gözlemlere gerek duyulur. Ana kütle içinde birer  $\alpha$  ve  $\beta$  değeri varken, bu ana kütlede çekilen her bir örneklem için ayrı birer  $\hat{\alpha}$  ve  $\hat{\beta}$  elde edilmektedir. İşte bu  $\hat{\alpha}$  ve  $\hat{\beta}$  normal bölünmeye sahip olup beklenen değerleri sırasıyla  $\alpha$  ve  $\beta$  dır. Uygulamada tek bir örneklem alınmakta ve bu örneklem yardımıyla ana kütle parametreleri tahmin edilmektedir.  $\alpha$  doğrusal fonksiyonun sabitidir.  $X=0$  olduğunda regresyon doğrusunun dikey eksen olan Y ile kesiştiği noktayı göstermektedir.

$\beta$  ( $\beta_{yx}$  ile de gösterilebilir) ise doğrusal fonksiyonun eğimidir. Regresyon analizinde bağımsız değişken X deki bir birimlik değişimin bağımlı değişken Y'de (Y cinsinden) ne kadarlık bir değişim yarattığını gösteren regresyon katsayısıdır. Fonksiyon tipinin belirlenmesi için regresyon analizine serpilme diyagramı çizilerek başlanır.



Şekil 3. Doğrusal regresyon serpilme diyagramı

Figure 3. Linear regression scatter diagram

Şekil 3'te ki serpilme diyagramında gözlem noktalarının dağılımının doğrusal bir eğilimde olduğu açıkça görülmektedir. Sıfır (0) dan farklılık ise iki değişken arasında belirli bir ilişkinin varlığını ifade etmektedir. Regresyon katsayısının alt sınırı (0) vardır, ancak belirli bir üst sınırı yoktur. Bu nedenle regresyon doğrusuna bakarak ilişkinin gücü hakkında kesin bir şey söylemek mümkün değildir (Öztemel, 2006).

Regresyon modeline açıkça dahil edilemeyen diğer değişkenleri temsil etmek üzere  $Y_i = \alpha + \beta X_i + \varepsilon_i$  modelinde yer verilen  $\varepsilon$  hata terimini gözlemek hiçbir zaman mümkün olmaz. Dolayısıyla  $\varepsilon$  hata terimi hakkında aşağıda değineceğimiz bazı varsayımları yapmak zorunlu hale gelir.

"Y ve X arasındaki gerçek ilişki" ;  $Y = \alpha + \beta X_i + \varepsilon$  iken "gerçek regresyon doğrusu" :  $E(Y_i) = \alpha + \beta X_i$  eşitliğidir. Öte yandan, "Tahmin edilen ilişki":

$\hat{Y}_i = \hat{\alpha} + \hat{\beta} X_i + e_i$  şeklinde gösterilmektedir. Tahmin edilen regresyon doğrusu ise şudur:  
 $\hat{Y}_i = \hat{\alpha} + \hat{\beta} x_i$  eşitliklerde :

Y değişkeninin gözlenen değerini,

X değişkeninin belli bir değeri veri iken Y değişkeninin tahmin edilen değerini,

$\alpha$  gerçek kesim noktasının tahminini,

$\beta$  gerçek parametresinin tahminini,

$\varepsilon$  hata teriminin gerçek değerinin tahminini ifade eder .

En küçük kareler yöntemiyle ulaşılan regresyon denklemlerinin kestirimlerde yararlanılabilmesi için katsayılarının anlamlı olmasından başka aşağıda belirtilen şartları taşıması uygun olacaktır.

- Hata terimleri arasında otokorelasyonun bulunmaması
- Hata terimlerinin varyanslarının aynı olması
- Hata terimlerinin normal dağılım göstermesi
- Bağımsız değişkenlerin birbirleriyle çoklu doğrusal bağlantısının bulunmaması (Can, 2009).

## UYGULAMA (APPLICATION)

Bu çalışmada Elektrik talep tahmini için geliştirilen program için Visual C# 2010 Express program geliştirme ortamı kullanılmıştır. Programın ve uygulanan yöntemin başarısı çeşitli verilerle test edilmiş ve sonuçları değerlendirilmiştir. Öncelikle Türkiye'nin kişi başı elektrik tüketimi ile yıllar arasındaki ilişki ortaya konularak sonuçlar ele alınmıştır.

Ayrıca programın yalnızca elektrik talep tahmini için değil regresyonla tahmin yapılabilecek tüm uygulama alanlarında kullanılabilmesine özen gösterilerek, genel bir arayüz tasarımı yapılmıştır. Veri seti olarak 2003-2009 yılları arasındaki Dünya Bankası verileri kullanılmıştır (Worldbank, 2003-2009).

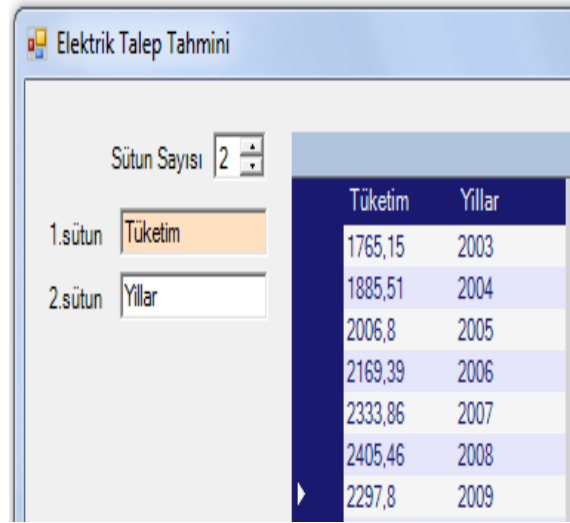
## Tüketimin Tahmini (Consumption Forecast)

**Çizelge 3.** Yıllara göre Türkiye kişi başı elektrik tüketimi kWh (Worldbank, 2003-2009)

*Table 3. Turkey electricity consumption kWh per capita by year*

YILLAR	Kişi Başı Elektrik Tüketimi kWh
2003	1765,15
2004	1885,51
2005	2006,8
2006	2169,39
2007	2333,86
2008	2405,46
2009	2297,8

Öncelikle Talep Tahmini programı çalıştırıldıktan sonra Çizelge 3'teki iki adet veri setimize ait değerleri ilgili alanlara programda girmektediriz.



Tüketim	Yıllar
1765,15	2003
1885,51	2004
2006,8	2005
2169,39	2006
2333,86	2007
2405,46	2008
2297,8	2009

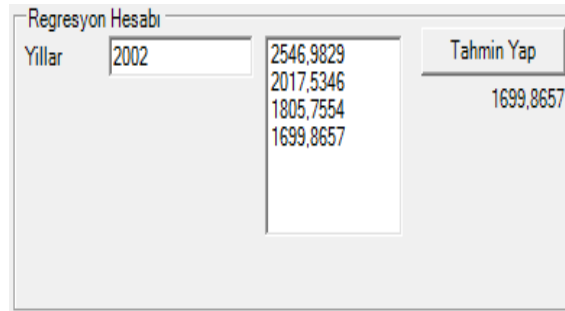
**Şekil 4.** Veri giriş ekranı

*Figure 4.* Data input screen

Şekil 4'deki örneğimizde iki değişken söz konusu olduğundan (bir bağımsız ve bir bağımlı değişken) elde edilen regresyon formülü aşağıdaki basit regresyon formülü olacaktır;

$$Y = -210291,1993 + (105,8896 * \text{Yıllar}) \quad (2)$$

Eşitlik (2) kullanılarak artık geleceğe yönelik tahmin yapmak mümkündür. Ayrıca mevcut regresyon verileri üzerinden de gidilerek oluşturulan formülün başarısı incelenebilecektir.



Yıllar	Tahmin Yap
2002	1699,8657

**Şekil 5.** Formülün kullanılmasıyla yapılan tahmin

*Figure 5.* Estimates made by the use of the formula

Şekil 5'ten-görüldüğü gibi burada Yıllar etiketi için farklı veri girişleri yapılarak tahminler yapılmıştır. En son 2002 yılı için programın tahmin yapması istenmiş ve 1699,8657 kWh tüketim değeri elde edilmiştir. Regresyon formülünü oluşturmak için kullanılan veri setinde 2002 yılı tüketim değeri bulunmamaktadır. Bu değer doğruluğu için Dünya Bankası verilerinde 2002 yılına ilişkin Türkiye Kişi Başı Elektrik Tüketim değeri alınmış ve aşağıdaki karşılaştırma yapılmıştır. İlgili verilerden 2002 yılı Türkiye Kişi Başı Elektrik Tüketim değeri 1659,7 kWh olarak gerçekleşmiştir. Regresyon formülü ile yapılan hesaplama da ise bu değer 1699,8657 kWh olarak hesaplanmıştır. Aradaki fark = 1699,8657 - 1659,7 = 40,1657 kWh'lik bir fark oluşmuştur. Bu farkın gerçekleşen tüketime yüzde oranı ise;  $(40,1657 / 1659,7) * 100 = \% 2,42$  dir.

Başka bir yıl için formülü test etmeye devam edildiğinde örneğin 2005 yılı için Şekil 6'da ki sonuçlar elde edilmiştir;

**Şekil 6.** Yapılan tahmine ait veriler

*Figure 6. The estimate datas*

Aşağıda 2005 yılı için 2017,5346 kWh olarak hesaplanan değer gerçekleştiren değer 2006,8 kWh değeri ile mukayese edilmesi gösterilmiştir. Aradaki fark =  $2017,5346 - 2006,8 = 10,73$  kWh lik bir fark oluşmuştur. Bu farkın gerçekleştiren tüketime yüzde oranı ise  $(10,73 / 2006,8) * 100 = \% 0,53$  tür.

Burada elde edilen tahmin değeri oldukça tatmin edici seviyededir. Veri setindeki verilerin güvenilirliği ve daha çok değerlendirme verisinin elde olması ve bunun regresyon hesabında kullanılması daha sağlıklı neticeler vermesi bakımından önemlidir. Diğer taraftan daha önceden de bahsedildiği üzere elektrik talep tahmini yalnızca geçmişteki verilerden yararlanılarak yapılmayabilir.

Elektrik talep tahminini etkileyen başka birçok faktör vardır ve bunlarda çoklu regresyon formülü ile değerlendirilmelidir. Bu örneği çoklu regresyon ile değerlendirmek için Çizelge 4'te ki Gayri Safi Milli Hasıla değerleri de veri setine eklenecektir.

**Çizelge 4.** Yıllara göre Türkiye GSMH (Worldbank, 2003-2009)

*Table 4. Turkey GDP by year*

YILLAR	GSMH Milyar USD
2003	303
2004	392,16
2005	482,97
2006	530,9
2007	647,15
2008	730,33
2009	614,55

Tüketim	Yıllar	GSMH
1765,15	2003	303
1885,51	2004	392,16
2006,8	2005	482,97
2169,39	2006	530,9
2333,86	2007	647,15
2405,46	2008	730,33
2297,8	2009	614,55

Şekil 7. Yeni veri setinin eklenmesi

Figure 7. The addition of new data sets

Şekil 7’de gösterilen veri setleriyle elde edilen çoklu regresyon formülü şu şekildedir;

$$Y = -45502,1263 + (23,3986 * \text{Yıllar}) + (1,3011 * \text{GSMH}) \quad (3)$$

Eşitlik (3) deki katsayıları yorumlamak gerekirse elde edilen doğrusal regresyon formülünde -45502,1263 değeri başlama noktasını oluşturmaktadır. Yıllar değerinin 1 birimlik artışı Tüketim değerine 23,3986 lık bir artışa neden olmaktadır. GSMH nin 1 birimlik etkisi ise 1,3011 lık bir katkı tüketime yansımaktadır. Bu formül için yine gerçekleşen 2002 değerini ve hesaplama neticesinde elde edilen veriyi incelediğimizde;

İlgili verilerden 2002 yılı Türkiye Kişi Başı Elektrik Tüketim değeri 1659,7 kWh olarak gerçekleşmiştir. Regresyon formülü ile yapılan hesaplama da ise bu değer 1644,4408 kWh olarak hesaplanmıştır.

Aradaki fark = 1644,4408 - 1659,7 = - 14,62 kWh lik bir fark oluşmuştur. Bu farkın gerçekleşen tüketime yüzde oranı ise;

$$(14,62 / 1659,7) * 100 = \% 0,88 \text{ dir.}$$

Bu oran daha önce basit regresyon ile elde edilen (GSMH hesaba katılmamışken) oran olan % 2,42 değerinden çok daha iyidir. Verileri ve programın güvenilirliğini test etmeye devam etmek için 2004 yılı verileri esas alınacaktır.

İlgili verilerden 2004 yılı Türkiye Kişi Başı Elektrik Tüketim değeri 1885,51 kWh olarak gerçekleşmiştir. Çoklu regresyon formülü ile yapılan hesaplama da ise bu değer 1898,9393 kWh olarak hesaplanmıştır.

Aradaki fark = 1898,9393 - 1885,51 = - 14,62 kWh lik bir fark oluşmuştur. Bu farkın gerçekleşen tüketime yüzde oranı ise;

$$(14,62 / 1659,7) * 100 = \% 0,71 \text{ dir.}$$

Elde edilen bu sonuçta oldukça tatminkârdır. Çoklu regresyon için kullanacağımız veri setini biraz daha genişleterek uygulamanın ve metodun test etmeye devam ettiğimizde;

Bu kez elektrik tüketiminde etkili olabileceğini düşündüğümüz ancak daha önceden herhangi bir etkisinin olduğuna dair bilginin bulunmadığı ülkemiz internet kullanıcılarının yıllara göre değişim yüzdesini inceleyelim.



Çizelge 5. Yıllara göre Türkiye internet kullanımı (Worldbank, 2003-2009)

Table 5. Turkey internet usage by year

YILLAR	İnternet Kullanıcıları %
2003	12,33
2004	14,58
2005	15,46
2006	18,24
2007	28,63
2008	34,37
2009	36,4

Çizelge 5’de ki verileri de programımıza bir başka sütun ilave ederek girdiğimizde Şekil 8’de ki görüntü elde edilir;

Tüketim	Yıllar	GSMH	İntern
1765,15	2003	303	12,33
1885,51	2004	392,16	14,58
2006,8	2005	482,97	15,46
2169,39	2006	530,9	18,24
2333,86	2007	647,15	28,63
2405,46	2008	730,33	34,37
2297,8	2009	614,55	36,4

Şekil 8. Veri setine bir sütun daha ekleniyor

Figure 8. One column is added to the data set

Elde edilen regresyon formülü aşağıdaki gibi olmuştur;

$$Y = -67413.5087 + (34.3485 * \text{Yıllar}) + (1.3109 * \text{GSMH}) + (-2.5921 * \text{İntern}) \quad (4)$$

Eşitlik (4) için yine gerçekleşen 2007 değerini ve hesaplama neticesinde elde edilen veriyi inceleyelim. İlgili verilerden 2007 yılı Türkiye Kişi Başı Elektrik Tüketim değeri 2333,86 kWh olarak gerçekleşmiştir. Çoklu regresyon formülü ile yapılan hesaplama da ise bu değer 2298,0581 kWh olarak hesaplanmıştır.

Aradaki fark = 2333,86 - 2298,0581 = 35,80 kWh lik bir fark oluşmuştur. Bu farkın gerçekleşen tüketime yüzde oranı ise;

$$(35,80 / 2298,0581) * 100 = \% 1,53 \text{ tür.}$$

Çoklu regresyon formülümüzdeki bağımsız parametre sayısını şimdi 4 e çıkaralım ve sonuçlarını görelim. Çizelge 6 da gösterilen yeni veri seti bu kez Beklenen Yaşam Süresi dir. Bu veri setinin, elektrik tüketimiyle yakın bir ilişkisi olacağı ve bu ilişkinin elektrik tüketimini artıracığı yönünde bir beklenti vardır.

**Çizelge 6.** Yıllara göre beklenen yaşam süresi (Worldbank, 2003-2009)*Table 6. Expected lifetime by years*

YILLAR	Beklenen Yaşam Süresi
2003	71,17
2004	71,65
2005	72,08
2006	72,46
2007	72,81
2008	73,13
2009	73,42

Bu verileri programda yerine koyup sonuçlarını incelemek için elde edilen çoklu regresyon formula aşağıdaki gibi olmuştur.

$$Y=84887.6305+(-49.1251*Yıllar)+(1.1368*GSMH)+(1.0946*İntern)+(209.3531*Ömür) \quad (5)$$

Eşitlik (5) için yine gerçekleşen 2007 değerini ve hesaplama neticesinde elde edilen Şekil 9'da ki veriyi inceleyelim. İlgili verilerden 2007 yılı Türkiye Kişi Başı Elektrik Tüketim değeri 2333,86 kWh olarak gerçekleşmiştir. Çoklu regresyon formülü ile yapılan hesaplama da ise bu değer 2303,47 kWh olarak hesaplanmıştır.

**Şekil 9.** Yeni tahminlere ait ekran görüntüsü*Figure 9. Screenshot of the new forecasts*

Aradaki fark = 2333,86 - 2303,47 = 30,39 kWh lik bir fark oluşmuştur. Bu farkın gerçekleşen tüketime yüzde oranı ise;

$$(30,39 / 2333,86) * 100 = \% 1,30 \text{ dur.}$$

Elde edilen bu değer 3 tane bağımsız değişkenli değerden çok daha iyi bir sonuç vermiştir. Aynı çoklu regresyon formülünü 2004 yılı için de değerlendirelim;

Bu formül için yine gerçekleşen 2004 değerini ve hesaplama neticesinde elde edilen veriyi inceleyelim. İlgili verilerden 2004 yılı Türkiye Kişi Başı Elektrik Tüketim değeri 1885,51 kWh olarak gerçekleşmiştir. Regresyon formülü ile yapılan hesaplama da ise bu değer 1604,58 kWh olarak hesaplanmıştır. Aradaki fark = 1885,51 - 1604,58 = 280,93 kWh lik bir fark oluşmuştur. Bu farkın gerçekleşen tüketime yüzde oranı ise;

$$(280,93 / 1885,51) * 100 = \% 14,90 \text{ dir.}$$

Elde edilen bu değer tek başına oldukça başarılı bir tahmini ifade ederken iki parametrelili % 0,88 oranına göre daha başarısızdır. Bu durum bize elektrik talep tahmininin ( burada hep tüketim tarafı ele alınmıştır) birçok parametreye bağlı olduğunu ve denemelerle en etkili parametreleri bulup buna göre tahmin yapmamıza işaret etmektedir. Örneğin Hindistanda yapılan elektrik talep tahmini çalışmasında, CO<sub>2</sub> emisyonu elektrik talep tahmininde etkili bir veri seti olarak kullanılmıştır (Saravanan ve diğ., 2012).

Farklı değişken ve modellerle yapılan tahminlerin ortalaması alınarak tahmin yapılmasının, yapılan hata ve dolayısıyla yanlılığı, genele yayacağı için daha iyi bir sonuç vereceği düşünülmektedir.

## SONUÇ ve ÖNERİLER (CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS)

Bu çalışmada, Türkiye'deki elektrik tüketimi ve üretimini etkilediği düşünülen ve literatürde etkilediği açıkça gösterilen veriler, Çoklu regresyon metodu kullanılarak hazırlanan program aracılığıyla değerlendirilmiştir. Yapılan analizlerin sonucunda ilk olarak elektrik tüketimi ile gayri safi yurt içi hasıla arasında çok önemli bir ilişkinin var olduğu ve gayri safi yurt içi hasılda meydana gelen değişimin elektrik tüketimini pozitif yönde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca insan ömrü, internet kullanımı gibi bağımsız değişkenlerin elektrik tüketimine etkisi de ele alınarak konu farklı bir açıdan da ele alınmıştır.

Yapılan çalışmada tek bir etkili değişken yerine, güçlü ilişkisi olduğu düşünülen veri setlerinin birlikte Çoklu regresyon yöntemiyle ele alınmasının daha sağlıklı sonuçlar verdiği görülmüştür. Ayrıca Çoklu regresyon yöntemiyle Yapılan Tahmin çalışmalarının sonuçları gerçekleşme değerleriyle kıyaslanmış ve oldukça başarılı ve tatminkâr sonuçlar elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, elektrik tüketimi/üretimi ile gayri safi yurt içi hasıla miktarı arasında tek yönlü (gayri safi yurt içi hasıla → elektrik tüketim miktarı) ve güçlü bir ilişki bulunduğu ve ekonomik büyüme politikalarının Türkiye'deki elektrik enerjisi tüketimi, talep tahmini, üretim programları ve yatırımlarını doğrudan belirleyicisi faktörlerden birisi olmasıyla birlikte bu verinin başka ilişkili olabilecek veri setleriyle birlikte kullanılarak elde edilen sonuçların değerlendirilmesinin daha iyi bir talep tahmini yapılmasına yardımcı olacağı ortaya konulmuştur.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Anderson, J. A., 1995, An Introduction to Neural Networks, MA: MIT Press. Cambridge.
- Can, M., 2009, İşletmelerde Zaman Serileri Analizi ile Tahmin, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Cárdenas, J.J., Romeral, J. Garcia, A., Andrade, F., 2012, "Load Forecasting Framework of Electricity Consumptions for an Intelligent Energy Management System in the User-side", MCIA Research Group, Universitat Politècnica de Catalunya, Rambla Sant Nebridi, Edifici GAIA, Terrassa 08222, Spain, Vol. 39, Issue 5, pp. 5557-5565.
- Chang, P.C., Fan, C.Y., Lin, J.J., 2011, "Monthly Electricity Demand Forecasting Based on a Weighted Evolving Fuzzy Neural Network Approach", Electrical Power and Energy Systems, Vol. 33(1), pp. 17-27.
- Durğun, B. 2013, Elektrik Tüketimi İle Büyüme Arasında Nedensellik İlişkisi: Türkiye Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Diyarbakır.
- Gültekin, Ö, 2009, Bursa İli Orta Dönem Elektrik Talep Tahmini, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütayha.
- Günaşdı, N.E., 2014, Çok Değişkenli Çoklu Doğrusal Regresyon Analizinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Erzurum.
- Hesham, K.A., Nazeeruddin, M., 2002, "Electric Load Forecasting: Literature Survey and Classification of Methods", International Journal of Systems Science, Vol. 33(1), pp. 23-34.
- Kankal, M., Akpınar, A., Kömürcü, M.İ., Özşahin, T.Ş., 2011, "Modeling and Forecasting of Turkey's Energy Consumption Using Socio-economic and Demographic Variables", Applied Energy, Vol. 88, No. 5, pp. 1927-1939.

- Kaynar, O., Taştan S., Demirkoparan F., 2011, "Yapay Sinir Ağları ile Doğalgaz Tüketim Tahmini", 10. Ekonometri ve İstatistik Sempozyumu Özel Sayısı, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 25, ss.463 – 474.
- Öztemel, E., 2006, Yapay Sinir Ağları, Papatya Yayıncılık, 2.Baskı, İstanbul, pp. 29-57,
- Pamir N., 2005, Enerji Politikaları ve Küresel Gelişmeler, Turan-SAM Stratejik Analiz Dergisi, Ankara pp. 68-74.
- Saravanan, S., Kannan S., Thangaraj, C., 2015, "Prediction Of India's Electricity Demand Using Anfis", Ictact Journal on Soft Computing, Vol. 05, ISS: 03, pp. 985-990.
- Saravanan, S., Kannan S., Thangaraj, C., 2012, "India's Electricity Demand Forecast Using Regression Analysis And Artificial Neural Networks Based On Principal Components", Ictact Journal On Soft Computing, Vol. 02, ISS: 04, pp. 365-370.
- Sozen A., Arcaklioglu E., 2007, "Prediction of Net Energy Consumption Based on Economic Indicators (GNP and GDP) in Turkey", Energy Policy, Vol. 35, ISS: 10, pp. 4981-4992.
- Şener F., 2005, Yük Tahmin Yöntemleri ve Ankara Merkez Metropol Alan İçin Regresyon Analizi Yöntemi Kullanılarak Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK Raporu. TÜİK, Ankara, (2013).
- Ünler A., 2008, "Improvement of Energy Demand Forecasts Using Swarm Intelligence: The Case of Turkey with Projections to 2025". Energy Policy, Vol. 36, ISS: 6, pp. 1937–1944.
- Ying, L.C., Pan, M.C., 2008, "Using Adaptive Network Based Fuzzy Inference System to Forecast Regional Electricity Loads", Energy Conversion and Management, Vol. 49, ISS: 2, pp. 205–211.
- Dünya Bankası Verileri [online] <http://data.worldbank.org/country/turkey/turkish> [Erişim Tarihi: 3 Ağustos 2014].



## ÇOK ÖLÇÜTLÜ KARAR VERME YÖNTEMİ VE HEDEF PROGRAMLAMA TEKNİKLERİ İLE TEDARİKÇİ SEÇİMİ

<sup>1</sup>Emir Hüseyin ÖZDER, <sup>2</sup>Tamer EREN

<sup>1</sup>Başkent Üniversitesi, Ticari Bilimler Fakültesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, ANKARA

<sup>2</sup>Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, KIRIKKALE

<sup>1</sup>ehozder@baskent.edu.tr, <sup>2</sup>teren@kku.edu.tr

(Geliş/Received: 27.07.2015 ; Kabul/Accepted in Revised Form: 04.03.2016 )

**ÖZ:** Sert pazar koşullarının etkisini her fırsatta gösterdiği günümüzde, firmaların amacı bu zor koşullara direnip, doğru kararlar vermektir. Verilmek istenen doğru kararlardan biri de firma için uygun olan tedarikçinin seçimidir. Tedarikçi seçimi problemi, en basit ifade ile malzemelerin kimden ve ne kadar alınacağını belirlemek olarak tanımlanabilir. Firmalar, faaliyetlerini sürdürebilmek adına birçok tedarikçi firmayla çalışmak zorundadırlar. Tedarikçi firmaların bir grup adayın içinden seçilmesi zor bir karar problemidir. Bu çalışmada otomotiv sektöründe faaliyet gösteren bir firmanın tedarikçi seçim problemi ele alınmıştır. Problemi çözmek için hedef programlama tekniği kullanılmıştır. Ölçütlerin ağırlıklarını belirlemek için Analitik Ağ Süreci yönteminden yararlanılmıştır. Analitik Ağ Süreci yönteminde 4'ü ana, 12'si alt ölçüt olmak üzere toplam 16 ölçüt satın alma departmanı uzmanları tarafından belirlenmiştir. Sonrasında SuperDecisions 2.2.6 programından yararlanılarak analitik ağ süreci için gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Belirlenen ölçütler ışığında kurulan model LINGO 14.0 programı yardımıyla çözülmüştür ve firma için uygun tedarikçiler belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Analitik ağ süreci (AAS), Hedef programlama (HP), Tedarikçi seçimi, Çok ölçütlü karar verme (ÇÖKV)

### Supplier Selection with in Multi Criteria Decision Making Method and Goal Programming Techniques

**ABSTRACT:** In crucial market conditions, companies try to resist and make some true choices about decision problems. One of the desired right decisions is the selection of appropriate supplier for the company. Within the simple statement, supplier selection problem can be defined as determining to buy from whom and how much. Companies must work with lots of suppliers to continue their activities. Selection of the suppliers in a group of candidate firms is a difficult decision problem. In this study, the supplier selection problem is discussed, which is operating in the automotive production sector. Goal Programming technique is used to solve the problem. Analytic Network Process (ANP) methods have been used to determine the weights of the criteria. In ANP calculations, 16 different criteria are defined under 4 main criteria and 12 sub-criteria by a team of purchasing department specialist. After that, SuperDecision 2.2.6 is used for making ANP calculations. In the light of these results, the structured model is solved by the help of LINGO 14.0 and best suppliers are verified for the company.

**Key Words:** Analytic network process (ANP), Goal programming (GP), Multi criteria decision making (MCDM), Supplier selection

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Rekabet koşullarının sertleştiği günümüz pazar koşullarında, firmaların birlikte çalışacakları tedarikçileri seçme süreci bir karar verme problemi haline almıştır. Firmalar faaliyet gösterdikleri sürece her aşamada karar verme süreçleriyle karşı karşıya kalmışlardır. Karar verme süreçlerinden en zorlarından birisi de alternatifler içerisinde en uygununun seçimidir. Tedarikçi seçim probleminde genelde birden fazla ve birbiriyle çelişen kriterler dâhil olduğundan alışıl gelmiş seçim süreçlerinin uygulanması yetersiz kalmaktadır. Tedarikçi seçim problemi genel hatlarıyla bir karar verme problemidir. Her yapılan çalışmanın ana hedefi; firmanın ihtiyaçlarını eksiksiz karşılayan firmanın en düşük maliyetle seçilmesidir. Bu çalışmanın temelde iki ana hedefi vardır. İlki, tedarikçi seçim problemi ile ilgili literatürde anlatılan yöntemler ışığında uygulamanın yapılacağı işletmenin problem ve çözüm yaklaşımını incelemek, diğeri ise çok ölçütlü karar verme yöntemlerinden olan Analitik Ağ Süreci (AAS) yaklaşımıyla işletme için alternatif tedarikçiyi önermek ve bulunan sonuçlar ışığında bu değerleri Hedef Programlama modeline entegre etmektir.

Analitik Ağ Süreci, Saaty tarafından geliştirilmiş olan bir Çok Ölçütlü Karar Verme (ÇÖKV) yöntemidir. Analitik Ağ Süreci, karar verici kişinin değer yargılarını da modele dâhil edebilen bir karar verme süreci sağlamaktadır. Verilen kararların doğru olabilmesi için önemli somut veya soyut etmenlerin de incelenmesi gerekmektedir. Analitik Ağ Süreci karmaşık yapıları içinde barındırabilen ve hesaplama yapabilen bir çözüm yöntemidir.

Çalışmada kullanılan diğeri bir yöntem olan Hedef Programlama (HP) ise günümüzde yaygın olarak kullanılan çok ölçütlü karar verme tekniklerinden biridir. Hedef Programlamanın amacı birbiri ile çelişen çok sayıdaki hedefin arasından uygun sonuçlara ulaşabilme arzusudur. Hedef Programlama optimal sonuçlarla ilgilenmez. Hedef Programlamanın asıl ilgilendiği kısım hedeflerin makul ölçüde tutturulmasıdır.

Çalışmada tedarikçi seçim ve değerlendirme problemine farklı bir bakış açısı sunulmuş ve tedarikçi seçimi için karar verici kişilere destek olunmaya çalışılmıştır. Tedarikçi seçiminde bütün kriterleri tam olarak kapsayan bu çalışma, tedarikçi değerlendirme konusunda farklı bakış açıları arayan bir otomotiv firması için yol gösterici olmaktadır. Firmanın tedarikçi seçimi için belirlediği kriterler sayıca fazla ve birbiriyle çelişen durumlar içermektedir. Bu sebeple yapılması planlanan tedarikçi seçimi için bilimsel yöntemlerin kullanılması gerekliliği mevcuttur.

## LİTERATÜR TARAMASI (LITERATURE REVIEW)

Sarkis ve Talluri (2002), çalışmalarında doğru tedarikçi seçiminin önemine vurgu yapmışlardır. Yanlış tedarikçi seçiminin firmalara ne gibi zararlar doğuracağı konusuna da değinmişlerdir. Karar verme sürecinde somut ve soyut etmenleri de dâhil ettikleri modeli Analitik Ağ Süreci (AAS) yöntemi yardımıyla çözmüşlerdir. Kocakalay ve diğ. (2004), otomotiv sektöründe bir uygulama çalışması yapmışlardır. Yazarlar yaptıkları çalışmada AAS yöntemi kullanarak otomotiv firmaları için pazar payı tahmini gerçekleştirmişlerdir. Bu tahmini gerçekleştirmeden önce otomotiv piyasasında etkisinin olduğunu düşündükleri bazı kriterleri belirlemişlerdir ve hesaplamaları buna göre yapmışlardır. Demirtaş ve Üstün (2004) çalışmalarında AAS yöntemi kullanarak bir firma için en iyi tedarikçinin kim olduğuna karar vermeye çalışmışlardır. Yazarlar kurdukları modelde kârı maksimize etmek isterken aynı zamanda birtakım etmenleri de minimize etmek istedikleri için Hedef Programlama yöntemi kullanmışlardır. Cheng ve Li (2005), çalışmalarında inşaat sektöründe faaliyet gösteren bir firmanın tedarikçilerinin sunduğu projeler arasından seçim problemini modellemek için AAS yöntemini kullanmışlardır. Modelde 6 temel kriter ve 19 alt kriteri dikkate alarak 6 proje içerisinde en iyi projeyi seçmişlerdir. Keçeci (2006), çalışmasında AAS yöntemi kullanarak bir firma için uygun tedarikçiyi seçmiştir. Çalışmada yazar, en iyi tedarikçileri seçebilmek ve hedeflerden sapmayı en aza indirecek şekilde bir uygulama yapmıştır. Keçeci, tedarikçi seçim probleminin karmaşık yapılı olması, çok ölçütlü olması, geri bildirim, karşılıklı etkileşimler ve bilhassa çok fazla niteliksel ölçütü içermesi sebebiyle

yöntem olarak Analitik Ağ Süreci kullandığını belirtmiştir. Kasirian ve Yusuff (2009), çalışmalarında tedarikçi seçim kriterlerini belirlemek için AAS yöntemi kullanmışlardır. Otomotiv sektöründe faaliyet gösteren üç şirketten 16 tane karar vericinin katıldığı çalışmada, tedarikçi seçimi için en önemli 6 temel kriter ve 22 alt kriter belirlenmiştir. Moeinzadeh ve Hajfathaliha (2009), çalışmalarında tedarik zinciri yönetimi fonksiyonları için risk değerlendirmesi yapmışlardır ve bunu yaparken AAS yöntemi kullanmışlardır. Bulanık mantık ve bulanık VIKOR yöntemlerini birbirlerine entegre ederek tedarik zinciri yönetim fonksiyonları için risklerini değerlendirmeye yönelik bir model oluşturmuşlardır. Tedarikçi seçiminde Razmi ve Rafiei (2010), çalışmalarında problemlerine AAS ve karma tamsayılı doğrusal olmayan programlama yöntemlerini entegre etmişlerdir. Supçiller ve Çapraz (2011), tedarikçi seçim problemi çalışmalarında sıkça bahsedilen maliyet, teslimat ve hizmet kalitesi gibi ana kriterleri kullanarak AHP ve TOPSİS yöntemlerini bir araya getirmiş ve tedarikçi seçimi yapmışlardır. AHP ve TOPSİS adımlarını uygularken bilgisayar programlarından yararlanmışlardır ve sonunda firma için uygun tedarikçiyi seçmişlerdir. Baynal ve Yüzügüllü (2013), çalışmalarında günümüzdeki hızlı teknolojik gelişmelerin ve küreselleşmenin rekabeti arttırdığını ve bu durumun da işletmeleri daha kaliteli, daha düşük maliyetli ve zamanında ürün/hizmet üretmeye zorladıklarını söylemişlerdir. Bu nedenle tedarikçilerin performanslarının değerlendirilerek en uygun tedarikçi seçiminin önemli bir problem olduğuna vurgu yapmışlardır. Çakın (2013), tedarikçi seçiminde AAS ve ELECTRE yöntemlerini bir arada kullanmıştır. Yazar makine sektöründe faaliyet gösteren bir firma için 5 ana 15 alt kriter belirlemiş ve AAS ile bu kriterleri ağırlıklandırmıştır. Daha sonra ise ELECTRE yöntemi ile 12 tedarikçi içinden firma için uygun olan tedarikçinin seçimi yapılmıştır. Özbek ve Eren (2013), çalışmalarında Analitik Ağ Süreci yöntemi kullanarak model geliştirmişlerdir ve bir firma için uygun üçüncü parti lojistik firması seçimi yapmışlardır. Gökbek (2014), tedarikçi seçiminin birçok faktörü göz önüne almayı gerektiren ve meşakkatli bir süreç olduğundan bahsetmiştir. İşletmelere tedarikçi seçim süreci problemlerine çözüm oluşturmak adına AHP, TOPSİS ve ELECTRE yöntemlerinin bir arada kullanıldığı bir model oluşturup bir elektronik firmasında uygulama gerçekleştirmiştir. Bu çalışma, diğerlerinden farklı olarak çok ölçütlü karar verme yöntemi ile bir doğrusal programlama türevi tekniğini birleştirmiştir. Diğer çalışmalar sadece çok ölçütlü karar verme teknikleri ile çözüme ulaşmıştır ve çoğu çalışma gerçek hayat uygulaması yapmamıştır.

## METODOLOJİ (METHODOLOGY)

Problemde ağırlıkları bulmak için kullanılacak AAS yönteminin uygulama aşaması şu şekildedir (Saaty, 2001; Dağdeviren ve diğ., 2006):

- 1 - Karar Verme Probleminin Belirlenmesi
- 2 - Ölçütlerin Birbirleri İle Olan İlişkilerin Belirlenmesi
- 3 - Ölçütler Arası İkili Karşılaştırmaların Yapılması
- 4 - Karşılaştırma Matrislerinin Tutarlı Olup Olmadığına Bakılması
- 5 - Süper Matrislerin Sırayla Oluşturulması
- 6 - En İyi Alternatifin Belirlenmesi ve Seçimi

Problemi çözmek için kullanılacak hedef programlamada amaç kriterinin doğrudan maksimize veya minimize edilmesi yerine hedefler arasındaki sapmalar minimize yapılmaya çalışılır. Doğrusal programlamada yer alan bu gibi sapmalar "Aylak Değişkenler" olarak isimlendirilirken, hedef programlamada bu sapmalar yeni bir anlam kazanırlar. Sapma değişkenler pozitif ve negatif yönde sapmalar şeklinde iki boyutta gösterilir. Amaç fonksiyonu sadece bu sapma değişkenlerden oluşturulur.

### Değişkenler:

$X_j$  : j. Karar değişkeni

$a_{ij}$  : i. hedefin j. karar değişkeni katsayısı

$b_i$  : i. hedef için ulaşılmak istenen değer

$d_i^+$  : i. hedefin pozitif sapma değişkeni

$d_i^-$  : i. hedefin negatif sapma değişkeni

Genel gösterim ise şu şekildedir (Saaty, 1977);

$$\text{Minimize } Z = \sum_{i=1}^m (d_+^i + d_-^i) \quad (1)$$

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j + d_+^i + d_-^i = b_i \quad (2)$$

$$d_i^+ * d_i^- = 0 \quad x_j, d_i^+, d_i^- \geq 0 \quad i = 1 \dots m \quad j = 1 \dots n$$

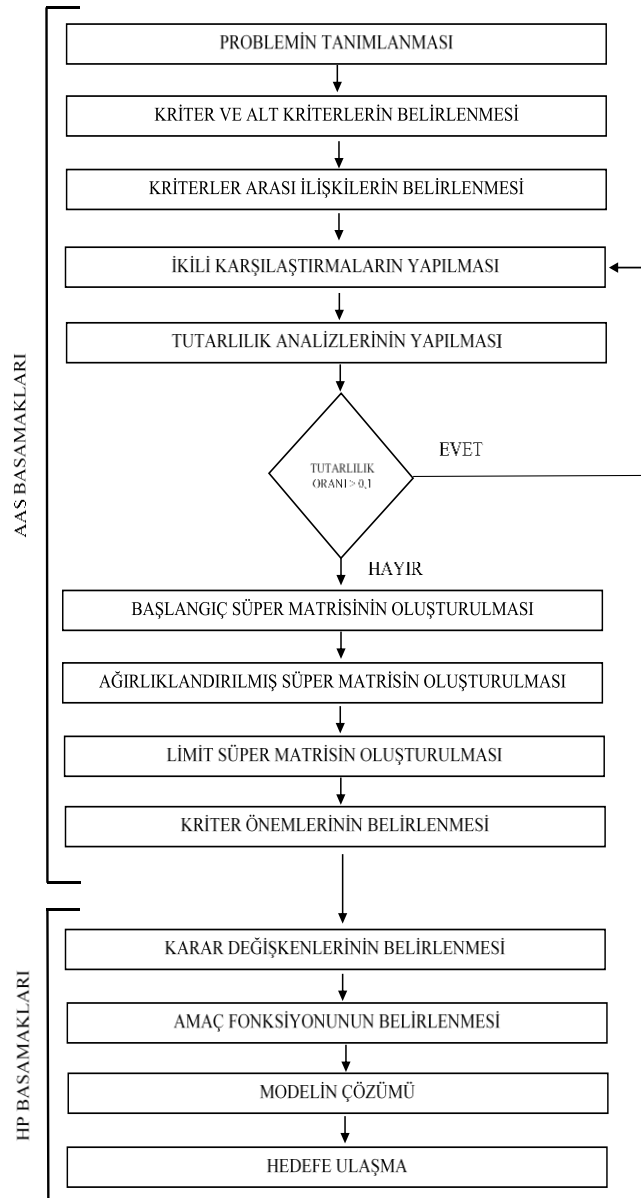
Aynı anda hem pozitif sapma hem de negatif sapma meydana gelebileceğinden sapan değişkenlerin en az bir tanesinin veya her ikisinin de sıfır olması gerekmektedir. İstenmeyen sapan değişkenlerin belirlenmesinden sonra hedef programlama formülasyonu yapılır. Bu değişkenler içerisinde yalnızca bir tanesi karar verici tarafından minimize yapılmak istenir (Charnes ve Cooper, 1955; Tamiz ve diğ. 1999).

#### UYGULAMA (APPLICATION)

Uygulama, otomotiv sektöründe faaliyet gösteren bir işletmede gerçekleştirilmiştir. İşletme otomotiv sektöründe yıllardan bu yana faaliyet göstermektedir. Türkiye genelinde 1000 kişiden fazla çalışanı olan firmanın araç üretiminde kullandığı en önemli parçalardan birisi de Araç Ön Camı'dır. İşletme bu malzemeyi dışardan tedarik etmektedir. Daha sonra ise araçlarına montajını gerçekleştirmektedirler. Araçlar için hayati önem taşıyan Ön Cam malzemesi için seçim uygulaması bu çalışmada ele alınmıştır. Firma için önemli olan dört tedarikçi (T1, T2, T3, T4) arasından ön cam malzemesi için seçim yapılacak ve bu seçim ışığında belirli kısıtlar altında hedef programlama yöntemi firma için uygulanacaktır. AAS yöntemi için hesaplamalar yapılırken Microsoft Excel paket programı 2013 sürümünden ve Super Decisions programının 2.2.6 sürümünden faydalanılmıştır. Hedef Programlama kısmında oluşturulan model ise LINGO programının 14.0 sürümü ile çözdürülmüştür. Hedef programlama çözümler eşit önemde çoklu hedef yöntemi ve ağırlıklandırma yöntemlerine göre ayrı ayrı yaptırılmıştır ve sonuca ulaşılmıştır. Uygulamada kullanılacak yöntemlerin basamakları ayrıntılı olarak Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'de yer alan basamaklar izlenerek en iyi tedarikçi seçilmeye çalışılmıştır. Bu basamaklar aşağıda ayrıntılı bir şekilde ele alınacaktır.

Literatürde tedarikçi seçimi ile ilgili çok sayıda çalışmanın olduğundan daha önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Uzun uğraşlar sonucu literatürde var olan bu kriterlerden 24 tanesi seçilmiştir (Özder ve Eren, 2015b). Yapılan seçim sonrasında elde bulunan bu seçim kriterleri, firmanın satın alma, lojistik, satış sonrası hizmetler ve mühendislik departmanlarında bulunan uzmanların ve mühendislerin de görüşü alındıktan sonra azaltılarak 4 ana kriter ve 12 alt kriter halinde incelenmesine karar verilmiştir (Özder, 2015), (Özder ve Eren., 2015c). Bu kriterler belirlenirken firmanın ihtiyaçları olan kriterler de modele dahil edilmiştir (Özder ve diğ., 2015a). Bu kriterlerin belirlenmesi için uzmanlarla beraber anket doldurulmuştur. Belirlenen kriterler Çizelge 1'de gösterilmiştir. Analitik Ağ Süreci hesaplamaları sonrası elde edilen limit süper matris tablosu Çizelge 2'de gösterilmiştir.





Şekil 1. AAS ve hedef programlama yöntemleriyle tedarikçi seçim problemi

Figure 1. Supplier selection with analytic network process and goal programming

Çizelge 1. Uygulama kapsamında belirlenen tedarikçi seçim kriterleri

Table 1. Supplier selection criteria with in the application

ANA KRİTERLER	ALT KRİTERLER
KALİTE (K)	1. Ürün Performansı (ÜP)
	2. Standartlar (S)
	3. Üretim Tecrübesi (ÜT)
FİRMA DERECELENDİRMESİ (FD)	4. Güvenilirlik Skoru (GS)
	5. Birlikte Çalışma Süresi (BÇS)
	6. Lokasyon (L)
	7. Fiyat (F)
	8. İtibar (İ)
ESNEKLİK (E)	9. Teslimat Esnekliği (TE)
TERMİN SÜRESİ (TSÜ)	10. Ürün Miktarı Esnekliği (ÜME)
	11. Zamanında Teslimat (ZT)
	12. Dağıtım Ağı Yaygınlığı (DAY)



Tedarikçi seçim probleminde kriterler belirlendikten sonra, alt kriterler ve ana kriterler arasındaki ilişkilerin belirlenmesi gereklidir. Bu noktada uzmanlar ile birlikte iç ve dış bağımlılıklar saptanmıştır ve aşağıdaki görülen ağ yapısı oluşturulmuştur. Bu ağ yapısındaki okların anlamı etkileyen kümeden etkilenen kümeyedir. Örnek vermek gerekirse Kalite kriteri Firma Derecelendirmesi kriterini etkilemektedir. Yine aynı şekilde Termin Süresi kriteri Esneklik kriterini etkilemektedir. Alternatifler ise doğal olarak tüm kriterlerden etkilenmektedir. AAS uygulama basamaklarında daha önceden bahsedile tutarlılık oranları hesaplamaları da matrisler oluşturulduktan sonra yapılmıştır. İkili karşılaştırma matrislerinin tutarlılık oranları hesaplanmış, değerler 0,10 değerinin altında olduğu tespit edilmiştir.

Örnekle ilgili olarak her bir kümenin ilgili ağırlık matrisi hesaplanmıştır. Küme ağırlık matrisindeki küme kesişimlerinde bulunan hücredeki ağırlık değeri, ağırlıklandırılmamış matristeki küme değerlerinin bulunduğu hücre değerleri ile çarpılır ve ağırlıklandırılmış süper matris elde edilir. Ağırlıklandırılmış süper matrisin aynı satıra karşılık gelen sütun değerlerinin birbirine eşit olana kadar kuvvetinin alınması ile limit matris elde edilir. Limitlendirilmiş süper matris bize hangi alternatifin iyi alternatif olduğunu verir. Limitlendirilmiş matris alternatiflerin aldığı değerlerin normalleştirilmesi ile alternatiflerin gerçek ağırlığını buluruz.

**Çizelge 3 - AAS yöntemiyle elde edilen sonuç**

*Table 3. Result of analytic network process*

Alternatifler	Limit Değerleri	Gerçek Değerleri	Sıralama
T1	0.03005	0,15686172	2
T2	0.11382	0,59414313	1
T3	0.02866	0,14960589	3
T4	0.01904	0,09938926	4
<b>Toplam</b>	0,19157		

Tedarikçilerin en iyi sıralaması için şu sonuç elde edilmiştir: T2 birinci, T1 ikinci, T3 üçüncü ve T4 tedarikçisi ise sonuncu olmuştur. Eldeki verilere göre bulunan değerler, beklenen değerlerdir. Uzmanlara göre de elde edilen sonuç mantıklı ve beklenen bir sonuçtur.

#### **Eşit Önemde Çoklu Hedef Yöntemi İle HP Çözümü** (*Calculation with Equally Impotance to Goal Programming (GP)*)

Uygulamanın bu bölümünde, AAS ile hesaplanan sonuçlar kısıtlar arasına dâhil edilip hedef programlama modeli kurulacaktır. Modelin kurulmasında göz önüne alınması gereken birtakım kısıtlar vardır. Bu kısıtlar şunlardır:

- Kapasite Kısıtı
- Satın Alma Maliyeti Kısıtı
- Kalite Kontrol Süresi Kısıtı
- AAS Öncelikleri Kısıtı
- Tedarik Süresi Kısıtı
- Taşıma Maliyeti Kısıtı
- Hatalı Ürün Ortalaması Kısıtı
- İade/Değişim Maliyeti Kısıtı

Firma alımlarını haftalık periyotlarda yapmaktadır. Buna göre haftalık talep miktarı maksimum 300 adettir. Haftalık toplam satın alma maliyetine harcayacağı para miktarı 15.000 Euro'dur. Haftalık gelen malzemeleri kontrol etmek için ayrılan kalite kontrol süresi 20 saattir. Her tedarikçiden gelen ürünü kontrol etmek için geçen süre az da olsa farklılık göstermektedir. Bunun sebebi ise tedarikçilerin ürünleri farklı ambalaj ve koruma şekilleriyle firmaya ulaştırmış olmasıdır. Bu iş için 9 işçi ayrılmıştır. 9 işçi bir günde yaklaşık 1,5 saati geçkin çalışarak işi 20 saatte bitirebilmektedir. Tedarikçilerden istenen

ürünlerin firma eline ulaşması için geçen maksimum sürenin verileri de gösterilmiştir. Bazı tedarikçilerden alınan ürünler yapılan anlaşma sebebiyle taşıma maliyetleri ortaklaşa karşılanmaktadır. Bazı tedarikçiler ise taşıma maliyetlerini kendileri karşılamaktadır. Firmanın bu maliyet için gözden çıkardığı maksimum tutar 5000 Euro'dur. Gönderilen ürünlerin hatalı olmasıyla ilgili tutulan istatistiki veri ise Çizelge 5'de gösterilmiştir. Firma, 1000 üründe maksimum 3 ürünün hatalı olabilmesine tolerans göstermektedir. Tedarikçiden satın alınmış bir ürünü iade etmek ya da değiştirmek için harcanan tutarlar ile ilgili bilgiler ise aşağıda verilmiştir. Bu tutarın 400 Euro'yu geçmesi istenmemektedir. Modelin kurulması ile ilgili kullanılacak parametreler Çizelge 4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.** Kurulan modelin parametreleri

*Table 4. Parameters of the model*

Kısıtlar	T1	T2	T3	T4
	Tedarikçisi	Tedarikçisi	Tedarikçisi	Tedarikçisi
Üretim Kapasitesi (Haftalık)	550	600	525	400
<i>Satın Alma Maliyeti (£)</i>	10.000	14.550	7.200	7.000
Kontrol Süresi (saat)	17	20	15	14
AAS Öncelikleri	0,15686172	0,59414313	0,14960589	0,09938926
Maksimum Gecikmeli Tedarik Süresi (Gün)	6	3	4	5
Taşıma Maliyeti (£)	4240	0	0	3750
Hatalı Ürün Ortalaması (1000 Ürün Bazında)	1,448	1,0998	3,3847	3,4586
İade/Değişim Maliyeti (£)	320	275	401	398

Yukarıda tanımlanan kısıtları kısaca açıklamak gerekirse; kapasite, tedarikçilerden herhangi birine malzeme siparişi verildiğinde ilgili tedarikçiden alınabilecek maksimum miktarı belirtir. Sipariş verme maliyeti ise tedarikçiye siparişin verilmesi durumunda ödenmesi gereken maliyeti belirtir. Kontrol süresi ise ilgili tedarikçiden gelen ürünlerin gerekli kalite kontrolleri yapmak için gerekli olan süreyi göstermektedir. AAS öncelikleri ise AAS yöntemi uygulanarak hesaplanan ve her bir tedarikçi için ayrıca elde edilen öncelik skorlarını vermektedir. Tedarikçiden alınan ürünün firmaya ulaşması için geçen maksimum süre belirtilmiştir. Yani ilgili tedarikçiden alınan ürün en geç bu süre zarfında firmaya ulaşır. Ürünleri firmaya getirmek için harcanan taşıma maliyetleri tedarikçilere göre farklılık göstermektedir. Hatalı ürün verilerine değinmek gerekirse bu veriler 2 yıllık sipariş verme süresi zarfında gelen ürünlerdeki hatalı ürün verilerine dayanmaktadır. En sonuncu veri ise iade ya da değişim için harcanan tutarların verisidir. İlgili parametreler ile kurulan model şu şekildedir:

*Parametreler:*

- ❖  $x_1 = T1$  Tedarikçisi,  $x_2 = T2$  Tedarikçisi,  $x_3 = T3$  Tedarikçisi,  $x_4 = T4$  Tedarikçisi
- ❖ Kapasite Kısıtı =  $(d_1)$ 
  - Pozitif Sapmalı Değişken  $(d_1^+)$  = Kapasite sınırının ne kadar aşıldığını gösterir.
  - Negatif Sapmalı Değişken  $(d_1^-)$  = Kapasite sınırının ne kadar altında kaldığını gösterir.
- ❖ Satın Alma Maliyeti Kısıtı =  $(d_2)$ 
  - Pozitif Sapmalı Değişken  $(d_2^+)$  = Satın Alma Maliyet sınırının ne kadar aşıldığını gösterir.
  - Negatif Sapmalı Değişken  $(d_2^-)$  = Satın Alma Maliyet sınırının ne kadar altında kaldığını gösterir.
- ❖ Kalite Kontrol Süresi Kısıtı =  $(d_3)$ 
  - Pozitif Sapmalı Değişken  $(d_3^+)$  = Kontrol Süresi sınırının ne kadar aşıldığını gösterir.
  - Negatif Sapmalı Değişken  $(d_3^-)$  = Kontrol Süresi sınırının ne kadar altında kaldığını gösterir.
- ❖ AAS Öncelikleri Kısıtı =  $(d_4)$

- Pozitif Sapmalı Değişken ( $d_4^+$ ) = AAS Öncelikleri sınırının ne kadar aşıldığını gösterir.
- Negatif Sapmalı Değişken ( $d_4^-$ ) = AAS Öncelikleri sınırının ne kadar altında kaldığını gösterir.
- ❖ Maksimum Gecikmeli Tedarik Süresi Kısıtı = ( $d_5$ )
  - Pozitif Sapmalı Değişken ( $d_5^+$ ) = Tedarik Süresi sınırının ne kadar aşıldığını gösterir.
  - Negatif Sapmalı Değişken ( $d_5^-$ ) = Tedarik Süresi sınırının ne kadar altında kaldığını gösterir.
- ❖ Taşıma Maliyeti Kısıtı = ( $d_6$ )
  - Pozitif Sapmalı Değişken ( $d_6^+$ ) = Taşıma Maliyeti sınırının ne kadar aşıldığını gösterir.
  - Negatif Sapmalı Değişken ( $d_6^-$ ) = Taşıma Maliyeti sınırının ne kadar altında kaldığını gösterir.
- ❖ Hatalı Ürün Değerleri Kısıtı = ( $d_7$ )
  - Pozitif Sapmalı Değişken ( $d_7^+$ ) = Hatalı Ürün sınırının ne kadar aşıldığını gösterir.
  - Negatif Sapmalı Değişken ( $d_7^-$ ) = Hatalı Ürün sınırının ne kadar altında kaldığını gösterir.
- ❖ İade/Değişim Maliyeti Kısıtı = ( $d_8$ )
  - Pozitif Sapmalı Değişken ( $d_8^+$ ) = İade/Değişim Maliyeti sınırının ne kadar aşıldığını gösterir.
  - Negatif Sapmalı Değişken ( $d_8^-$ ) = İade/Değişim Maliyeti sınırının ne kadar altında kaldığını gösterir.

*Amaç Fonksiyonu:*

$$\text{Min } Z = d_1^- + d_2^+ + d_3^+ + d_4^- + d_4^+ + d_5^+ + d_6^+ + d_7^+ + d_8^+$$

*Kısıtlar:*

$$\begin{aligned} 250 x_1 + 300 x_2 + 225 x_3 + 200 x_4 + d_1^- - d_1^+ &= 300 && \text{(Talep Kısıtı)} \\ 10.000 x_1 + 14.450 x_2 + 7.200 x_3 + 7000 x_4 + d_2^- - d_2^+ &= 15.000 && \text{(Satın Alma Maliyeti Kısıtı)} \\ 17 x_1 + 20 x_2 + 15 x_3 + 14 x_4 + d_3^- - d_3^+ &= 20 && \text{(Kontrol Saati Kısıtı)} \\ 0,15686172 x_1 + 0,59414313 x_2 + 0,14960589 x_3 + 0,09938926 x_4 + d_4^- - d_4^+ &= 1 && \text{(AAS Kısıtı)} \\ 6 x_1 + 3 x_2 + 4 x_3 + 5 x_4 + d_5^- - d_5^+ &= 5 && \text{(Tedarik Süresi Kısıtı)} \\ 4240 x_1 + 3250 x_4 + d_6^- - d_6^+ &= 5000 && \text{(Taşıma Maliyeti Kısıtı)} \\ 1,448 x_1 + 1,0998 x_2 + 3,3847 x_3 + 3,4586 x_4 + d_7^- - d_7^+ &= 3 && \text{(Hatalı Ürün Kısıtı)} \\ 320 x_1 + 275 x_2 + 401 x_3 + 398 x_4 + d_8^- - d_8^+ &= 400 && \text{(İade/Değişim Kısıtı)} \end{aligned}$$

$x_i = 0$  veya 1 (Tedarikçiyi seçme ya da seçmeme durumu)

$$i = 1, 2, 3, 4 \quad d_i^-, d_i^+ \geq 0 \quad i = 1, 2, 3, 4$$

Kurulan modelin çözülmesiyle, mevcut kısıtlar altında T1, T2, T3 ve T4 tedarikçilerinden T2 tedarikçisine sipariş açılmasının uygun olduğu görülmüştür.

### Ağırlıklandırma Yöntemi İle HP Çözümü (*Calculations with Weighted GP*)

Ağırlıklandırma yöntemine göre kısıtların birbirlerine göre ağırlıklarının belirlenmesi gerekmektedir.  $W_i$  değerleri firma uzmanları ve mühendislerinin verdiği değerlerden oluşmuştur. Hedefler, kısıtların aşılmaması olarak belirlenmiştir. Kısıtların birbirlerine göre önem sıralaması şu şekildedir:

- Satın alma maliyeti kısıtı, diğer kısıtlara oranla 4 kat daha önemlidir.
- Talep kısıtı, satın alma maliyeti kısıtını yarısı kadar önemlidir.
- Tedarik süresi kısıtı, kontrol süresi kısıtından 2 kat daha önemlidir.
- Geriye kalan diğer kısıtların birbiri ile aynı önem derecesine sahip olduğu söylenmiştir.

*Amaç Fonksiyonu:*

$$\text{Min } Z = W_1 (G_1) + W_2 (G_2) + W_3 (G_3) + W_4 (G_4) + W_5 (G_5) + W_6 (G_6) + W_7 (G_7) + W_8 (G_8)$$

$$\text{Min } Z = 2d_1^- + 4d_2^+ + 2d_3^+ + (d_4^- + d_4^+) + d_5^+ + d_6^+ + d_7^+ + d_8^+$$

*Kısıtlar:*

$$\begin{aligned} 250 x_1 + 300 x_2 + 225 x_3 + 200 x_4 + d_1^- - d_1^+ &= 300 && \text{(Talep Kısıtı)} \\ 10.000 x_1 + 14.450 x_2 + 7.200 x_3 + 7000 x_4 + d_2^- - d_2^+ &= 15.000 && \text{(Satın Alma Maliyeti Kısıtı)} \\ 17 x_1 + 20 x_2 + 15 x_3 + 14 x_4 + d_3^- - d_3^+ &= 20 && \text{(Kontrol Saati Kısıtı)} \\ 0,15686172 x_1 + 0,59414313 x_2 + 0,14960589 x_3 + 0,09938926 x_4 + d_4^- - d_4^+ &= 1 && \text{(AAS Kısıtı)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
6x_1 + 3x_2 + 4x_3 + 5x_4 + d_5^- - d_5^+ &= 5 && \text{(Tedarik Süresi Kısıtı)} \\
4240x_1 + 3250x_4 + d_6^- - d_6^+ &= 5000 && \text{(Taşıma Maliyeti Kısıtı)} \\
1,448x_1 + 1,0998x_2 + 3,3847x_3 + 3,4586x_4 + d_7^- - d_7^+ &= 3 && \text{(Hatalı Ürün Kısıtı)} \\
320x_1 + 275x_2 + 401x_3 + 398x_4 + d_8^- - d_8^+ &= 400 && \text{(İade/Değişim Kısıtı)} \\
x_i &= 0 \text{ veya } 1 \text{ (Tedarikçiyi seçme ya da seçmeme durumu)} \\
i &= 1, 2, 3, 4 && d_i^-, d_i^+ \geq 0 \quad i= 1, 2, 3, 4
\end{aligned}$$

Kurulan modelin çözülmesiyle, mevcut kısıtlar altında T1, T2, T3 ve T4 tedarikçilerinden yine sadece T2 tedarikçisine sipariş açılmasının uygun olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak elde edilenler özetlenirse,

- ✓ AAS ile T2
- ✓ Hedef Programlama (Eşit Önem) ile T2,
- ✓ Hedef Programlama (Ağırlıklandırma) ile T2 tedarikçisi ile çalışılması sonucuna ulaşılmıştır.

## SONUÇ (CONCLUSION)

Uygulama kapsamında öncelikle firmanın satınalma müdürü ile birebir görüşme yapılmış ve daha sonra satınalma mühendisleri ve lojistik uzmanlarında oluşan 6 kişilik bir ekip ile çalışılmaya başlanmıştır. Tedarikçi seçmeden önceki ilk aşamada tedarikçi seçim kriterlerinin belirlenmesi için daha önce literatürde kullanılan kriterler çalışma ekibine sunulmuş ve seçim kriterleri oluşturulmuştur. 4 ana kriter ve 12 alt kriter olmak üzere tedarikçi seçimi için önemli kriterler belirlenmiştir. Tedarikçi seçimi için kriterler belirlendikten sonra ana kriter ve alt kriterler arasındaki ilişkileri ortaya koyan ağ yapısı oluşturulmuştur. Ağ yapısının oluşturulmasının ardından ağda yer alan birbirleriyle ilişkili öğelerin ikili karşılaştırmalarının yapılması amacıyla anket formatında sorular hazırlanmış ve çalışma ekibinin ortak fikri alınarak bu anket cevaplanmıştır. Ağ yapısının oluşturulmasında ve ikili karşılaştırma matrislerinin elde edilmesinde SuperDecision programından faydalanılmıştır. Tüm veriler programa girildikten sonra kriter ağırlıklarına ilişkin sonuçlar elde edilmiştir. tedarikçi seçim kriterleri AAS yöntemi ile belirlenmiştir. Sonrasında ise en iyi tedarikçinin kim olduğunu belirlemeye çalışmak adına karar matrisi oluşturulmuştur. AAS'nin son adımında limit matristen elde edilen veriler ışığında en iyi tedarikçi seçilmiş ve diğer tedarikçilerin kriter ağırlıkları hesaplanmıştır. AAS yöntemi ile ulaşılan sonuçlara bakıldığında, firma için en uygun tedarikçi T2 tedarikçisi olmuştur.

Sonraki aşamada çalışmanın hedef programlama hesaplamalarına geçilmiştir. Hedef programlama hesaplamaları yapılırken iki farklı algoritma kullanılmıştır. Bunlar; Eşit Önemde Çoklu Hedef Yöntemi ve Ağırlıklandırma Yöntemidir. Eşit önemde çoklu hedef yönteminde belirlenen hedeflere önem düzeylerine dikkat edilmemektedir. Bütün hedefler eşit önemdedir. Ağırlıklandırma yönteminde ulaşılmak istenen hedeflere önem derecelerine göre ağırlık puanları atanarak hedefler tek bir amaç fonksiyonu üzerinde ifade edilir. Her algoritmaya uygun biçimde ayrı ayrı hesaplamalar yapılmıştır ve tedarikçiler için belirlenen hedefler çerçevesinde sonuca ulaşılmıştır.

Literatürde yapılan çalışmaların çözüm yöntemleri sadece kalitatif ya da sadece kantitatif teknikler olduğu için sonuçların kıyaslanmasının olasılığı ortadan kalkmaktadır. Ancak bu çalışmada hem kalitatif hem de kantitatif yöntemler birlikte kullanıldığı için bulunan sonuçların birbirleri ile kıyası mümkündür. Bu çalışmada, son yıllarda önemli olduğu herkes tarafından kabul edilen tedarik zinciri yönetiminin önemli bir konusu olan ve firmaların rekabet gücünü önemli ölçüde etkileyen tedarikçi seçim kararı için bütünlük bir yaklaşım önerilmiş ve önerilen yaklaşımın gerçek işletme verileri ile birleştirilmiş halinin sonuçları gösterilmeye çalışılmıştır. Firmalar tedarikçi seçim kararlarında AAS-Hedef Programlama bütünlük yaklaşımını kullanabilirler. Ayrıca kurulan bu modelin, üretim yeri seçimi, makine seçimi, vb. birçok alanda kullanılabileceği de düşünülmektedir. İleriki çalışmalarda başka çok ölçütlü karar verme tekniklerinin bu modelle entegrasyonu yapılabilir ve genişletilebilir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Baynal, K. ve Yüzügüllü, E. , 2013, "Tedarik Zinciri Yönetiminde Analitik Ağ Süreci İle Tedarikçi Seçimi ve Bir Uygulama", İstanbul Üniversitesi İşletme Fakültesi Dergisi, Vol. 42, (1): pp. 77-92.
- Charnes, A., Cooper, W.W., 1955, "Goal programming and multipleobjective optimizations", European Journal of Operational Research I, pp. 39-54.
- Cheng, E.W.L. ve Li, H., 2005, "Analytic Network Process Applied to Project Selection", Journal of Construction Engineering and Management, Vol. 131(4), pp. 459-466.
- Çakın, E., 2013, Tedarikçi Seçim Kararında Analitik Ağ Süreci (AAS) ve ELECTRE Yöntemlerinin Kullanılması ve Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Dağdeviren, M., Dönmez, N. ve Kurt, M., 2006, "Bir İşletmede Tedarikçi Değerlendirme Süreci İçin Yeni Bir Model Tasarımı ve Uygulaması", Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Vol. 21, (2), pp. 247-255.
- Demirtaş, A.E., Üstün Ö., 2004, "Tedarikçi Seçimi ve Sipariş Tahsisinde Analitik Serim Süreçleri ve Hedef Programlama Yaklaşımı", Yöneylem Araştırması, Endüstri Mühendisliği – XXIV Ulusal Kongresi, Gaziantep-Adana, 15-18 Haziran, 21-26.
- Gökbek, B., 2014, Çok Ölçütlü Karar Verme Yaklaşımlarına Dayalı Tedarikçi Seçimi ve Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Kasirian, M.N., Yusuff, R.M., 2009, "Determining Interdependencies Among Supplier Selection Criteria", European Journal of Scientific Research, Vol. 35(1), pp. 76-84.
- Keçeci. U., 2006, "Tedarikçi Seçim Probleminde Analitik Ağ Süreci", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Kocakalay Ş., Özdemir M., Sağır ve Işık A., 2004, "Analitik Serim Süreci İle Pazar Payı Tahmini". YA/EM XXIV. Ulusal Kongresi, Çukurova-Adana.
- Moeinzadeh, P., Hajfathaliha, A., 2009, "Combined Fuzzy Decision Making Approach to Supply Chain Risk Assessment". World Academy of Science Engineering and Technology, Vol. 60, pp. 519-535.
- Özbek A., Eren T. , 2013, "Analitik Ağ Süreci Yaklaşımıyla Üçüncü Parti Lojistik (3PL) Firma Seçimi", Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi, Vol. 27 (1), pp. 95-113.
- Özder, E.H., 2015, Tedarikçi Seçiminde Analitik Ağ Süreci ve Hedef Programlama Tekniklerinin Entegrasyonu: Örnek Olay Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale.
- Özder, E.H., Eren T., Çetin, S.Ö., 2015a, "Supplier selection with TOPSIS and goal programming methods: A case study", 19th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology TMT 2015, Barcelona, Spain 22-23 July.
- Özder, E.H., Eren T., 2015b, "Tedarikçi Seçiminde Analitik Hiyerarşi Prosesi ve Hedef Programlama Yöntemlerinin Entegrasyonu: Örnek Bir Uygulama", Uluslararası Katılımlı Üretim Araştırmaları Sempozyumu, İzmir, 14-16 Ekim 2015.
- Özder, E.H., Eren, T., 2015c, "Tedarikçi Seçiminde Analitik Ağ Süreci ve Hedef Programlama Yöntemlerinin Entegrasyonu: Örnek Bir Çalışma", 16. Uluslararası Ekonometri, Yöneylem Araştırması Ve İstatistik Sempozyumu, Edirne, 07-12 Mayıs 2015.
- Razmi, J., Rafiei, H., 2010 "An Integrated Analytic Network Process with Mixed-Integer Non-linear Programming to Supplier Selection and Order Allocation", International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 49, pp. 1195-1208.
- Saaty, T.L., 1977, The Analytic Hierarchy Process, McGraw-Hill Inc., New York, 1980.
- Saaty, T.L., 2001, Decision Making with Dependence and Feedback The Analytic Network Process, Second Edition, RWS Publications, Pittsburg.
- Sarkis J., Talluri S., 2002, "A Model For Strategic Supplier Selection", The Journal of Supply Chain Management, Vol. 38 (1), pp. 18-28.
- Supçiller, A.A., Çapraz, O., 2011, "AHP-TOPSIS Yöntemine Dayalı Tedarikçi Seçim Uygulaması", İstanbul Üniversitesi İktisat Fakültesi Ekonometri ve İstatistik Dergisi, Vol. 13, pp. 1-22.

Tamiz, M., Mirrazavi, S.K., Jones, D.F., 1999, "Extensions of Pareto efficiency analysis to Integer Goal Programming", *Omega*, Vol. 27, (2), pp. 179-188.





## “YEŞİL SENTEZ” YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ GÜMÜŞ NANOTANECİK YÜKLÜ AKTİF KARBONUN Cr(VI) GİDERİMİNDEKİ PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

<sup>1</sup>Serpil EDEBALI, <sup>2</sup>Havva TUTAR KAHRAMAN

<sup>1,2</sup>Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA  
<sup>1</sup>serpilcetin@gmail.com, <sup>2</sup>havvatutar@gmail.com

(Geliş/Received: 20.01.2016; Kabul/Accepted in Revised Form: 25.02.2016)

**ÖZ:** Bu çalışma, sulu çözeltilerden krom(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında gümüş (Ag) nanotaneçik yüklü aktif karbonun (AgNP-AK) adsorban olarak kullanımının değerlendirilmesini amaçlamaktadır. pH etkisi, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin incelenmesi ile gerekli optimizasyon şartları belirlendikten sonra farklı izoterm modelleri üzerinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltideki metal iyon değişimleri UV-vis spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Elde edilen denge eğrisi, Langmuir izoterm modeline daha çok uygunluk göstermiş ve maksimum adsorplama kapasitesi 71,4 mg olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma ile elde edilen veriler ışığında çevreci bir yöntemle elde edilen AgNP-AK adsorbanının krom(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında umut vaadeden yeni bir alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Gümüş nanotaneçik, Aktif karbon, Krom(VI), Adsorpsiyon.

### Evaluation Of The Performance Of Green Synthesized Silver Nanoparticle Loaded Activated Carbon For The Removal Of Cr(VI) Ions

**ABSTRACT:** The objective of this study was to evaluate the usability of silver nanoparticles loaded on activated carbon (SNP-AC) for the removal of Cr(VI) metal ions from aqueous solutions. Following the optimization of the effect of variables (batch method) including pH, contact time, initial metal concentration and amount of SNP-AC on Cr(VI) removal method, the isotherm study was carried out by taking different models into consideration. Based on difference in Cr(VI) contents (measuring by a UV-vis spectrophotometer) before and after adsorption, the removal percentage was calculated. The equilibrium experimental data well fitted to the Langmuir models with maximum adsorption capacity of 71,4 mg SNP-AC. The results of this study indicated that silver nanoparticle coated activated carbon (SNP-AC) might be a good promising alternative material for the removal of Cr(VI) metal ion owing to its high adsorption capacity in short equilibrium time.

**Key Words:** Silver nanoparticle, Activated carbon, Chromium(VI), Adsorption.

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda, hız kazanan endüstrileşme, çevrede krom(VI)'nın artmasına ve yüksek oranda birikmesine neden olmuştur. Elektro kaplama endüstrisinde, patlayıcı madde yapımında, boya kağıt üretiminde, deri

tabaklama prosesinde ve metalurji sanayiinde korozyon kontrol ajanı olarak çok sıklıkla krom kullanılmaktadır. Bu tür işletmelerin atıklarında da genellikle toksik yapıda olan krom(VI), atık çözeltinin mevcut pH'ına bağlı olarak  $(Cr_2O_7)^{2-}$ ,  $(HCr_2O_7)^-$ ,  $(HCrO_4)^-$  ve  $(CrO_4)^{2-}$  yapılarında kanalizasyon sularına karışmaktadır. Bu durum, çevre ve insan sağlığı için ciddi tehditler oluşturmaktadır (Sarin and Pant, 2006). Endüstride kullanımı çok yaygın olan krom ve türevlerinin su kalitesini olumsuz etkilemeyecek aralıklarda tutulması gerekir. Bu nedenle, krom gibi ağır metal kirliliği içeren atık sulara uygulanan genel arıtım teknikleri; kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal işlemler, vakum buharlaştırma, membran teknolojileri, iyon değişimi vb. gibi sıralanabilir (Nabi ve diğ., 2010; Najafi ve diğ., 2011; Huuha ve diğ., 2010). Ancak bu ileri teknolojik işlemler, metal iyonları konsantrasyonunun yüksek olduğu şartlarda verimli sonuçlar vermekte ve özellikle çok düşük metal konsantrasyonuna (1-100 mg/L) sahip çözeltilerin arıtımında etkisiz kalmakta ve yüksek maliyetlere neden olmaktadır. Bu tekniklerin kullanılmasıyla yapılan arıtım işlemlerinde yüksek kimyasal madde, pahalı ekipman ve enerji ihtiyacına gereksinim duyulmakta ve sonucunda da toksik özellikte çamur oluşumu gibi dezavantajlar ortaya çıkmaktadır (Kaewsarn, 2002; Aksu ve diğ., 2002). Ağır metal gideriminde kullanılacak metod; düşük maliyetli ve kolay bulunabilir kimyasalların ve malzemelerin kullanıldığı bir metod olmalıdır. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması işlemi olarak bilinen adsorpsiyon işlemi, inorganik veya organik kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılan metodlardan biridir ve yukarıda sayılan gereksinimleri karşılaması ve çoğu dezavantajdan uzak olması sebebiyle son yıllarda krom gideriminde sıklıkla tercih edilir hale gelmiştir.

Aktif karbon üzerine adsorpsiyon prosesi, önemini kaybetmeyen önemli bir arıtım teknolojisidir. Yapısında karbon bulunduran bu yapıların diğer nanotanecikler ile birleştirilmesi ile yeni adsorban alternatifleri artırılmıştır. Bu amaçla, farklı yöntemlerle metal nanotanecikleri üretilmektedir. Metal nanotanecikleri, kimyasal veya fiziksel birçok yöntemle (elektrokimyasal indirgeme, fotokimyasal indirgeme vb.) elde edilebilmekte ancak bu yöntemler maliyeti yükselterek toksik kimyasal oluşumuna yol açmaktadır. Bu nedenle “yeşil kimya” veya “yeşil sentez” (green synthesis) olarak tanınan güvenli, atık üretmeyen, tek bir tepkime basamağı içeren, ürünün basit bir teknikle ortamdan uzaklaştırıldığı, yenilenebilir hammaddelerin kullanıldığı ve verimin %100 olduğu yeni yaklaşımlar adsorpsiyon atık su arıtım teknolojisinde de yerini almıştır (Flippo ve diğ., 2010).

Bu çalışmada; aktif karbon, yeşil sentez tekniği ile üretilmiş Ag nanotanecikleri ile yüklenerek krom(VI) iyonu gideriminde nano ölçekli yeni bir adsorban olarak kullanılmıştır. Elde edilen bulguların modellere uygunluğu tartışılmıştır.

## **MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS and METHOD)**

### **Ag Nanotanecik Yüklü Aktif Karbon (AgNP-AK) Hazırlanması (Preparation of Silver Nanoparticle loaded activated carbon, SNP-AC)**

Ag nanotanecikleri sulu çözelti ortamında tek basamaklı indirgenme prosesi yoluyla üretilmiştir. Tüm reaksiyonlar azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyonu 0,1 M olan  $AgNO_3$  çözeltisi (400  $\mu$ L), 100 mL %0,15'lik nişasta çözeltisi ile aynı ortamda 1 saat karıştırılmıştır. Bu sentez işleminde, nişasta indirgen ajan olarak kullanılmıştır. Elde edilen çözeltinin pH'ı 0,1 M NaOH çözeltisi ile pH 5'e kadar ayarlanmıştır. Bu deneysel koşullar altında, başlangıç reaksiyon karışımı renksiz olup, Ag nanotaneciklerinin oluşumu UV-Vis analizi ile doğrulanmıştır. Nanotaneciklerin sahip oldukları serbest elektronların yüzey plazmon rezonansına (SPR) sebep olmalarından dolayı bu analiz yapılabilmektedir (Noginov ve diğ., 2006). Yaklaşık 1 saat sonunda çözelti açık sarı renge dönmüş ve bu durum Ag nanoparçacıklarının başlangıç oluşumuna işaret etmesi olarak yorumlanmıştır. Karışım 50 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş ve çözelti rengi sarı renge geri dönmüştür. Hazırlanan bu çözelti 5 g aktif karbon ile 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Filtrasyon sonrası,

Ag nanotanecekleri ile yüklenmiş aktif karbon örnekleri (AgNP-AK) deiyonize su ile yıkanmış ve 110 °C'de kurutulmuştur (Ghaedi ve diğ., 2012). Hazırlanan bu yeni adsorbanın yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskopu SEM ile incelenmiş, farklı deneysel koşullar altında kullanılarak, krom(VI) iyonunun giderimindeki performansı değerlendirilmiştir.

### Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları (Batch Adsorption Studies)

Krom(VI) stok çözeltisi  $K_2Cr_2O_7$ 'ın deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Deneyler için istenen konsantrasyondaki çözeltiler, stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Çözelti pH'ı 0,1 mol/L HCl ve 0,1 mol/L NaOH çözeltileri yardımıyla istenen aralıklarda ayarlanmıştır.

Adsorpsiyon verimi üzerine pH etkisinin irdelenmesi çalışmalarında, çözelti başlangıç pH'ları 1,0-5,0 aralığında ayarlanarak ve 50 mg/L konsantrasyonunda çözeltiler kullanılmış ve temas süresi 30 dakika ile oda sıcaklığında karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH ölçümleri Orion 900 S2 pH meter ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorbat-adsorban çözeltileri mekanik karıştırıcıda 200 rpm hızıyla karıştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri sonrası mavi bant süzgeç kağıdından süzülen çözeltideki krom miktarları UV-Visible spektrofotometre (Shimadzu UV-1700) ile tayin edilmiştir. 200-600 nm dalga boyu aralığında krom(VI) maksimum absorpsiyon değerini 540 nm'de vermektedir.

Adsorpsiyon denge izotermi farklı başlangıç konsantrasyon aralığında (5–100 mg/L); adsorban miktarının etkisi (0,01-0,1 g) aralığında; temas süresi ise (5-120 dakika) aralığında gerçekleştirilmiştir. Denge halindeki çözeltide bulunan metal miktarı şu eşitlikten hesaplanmıştır;

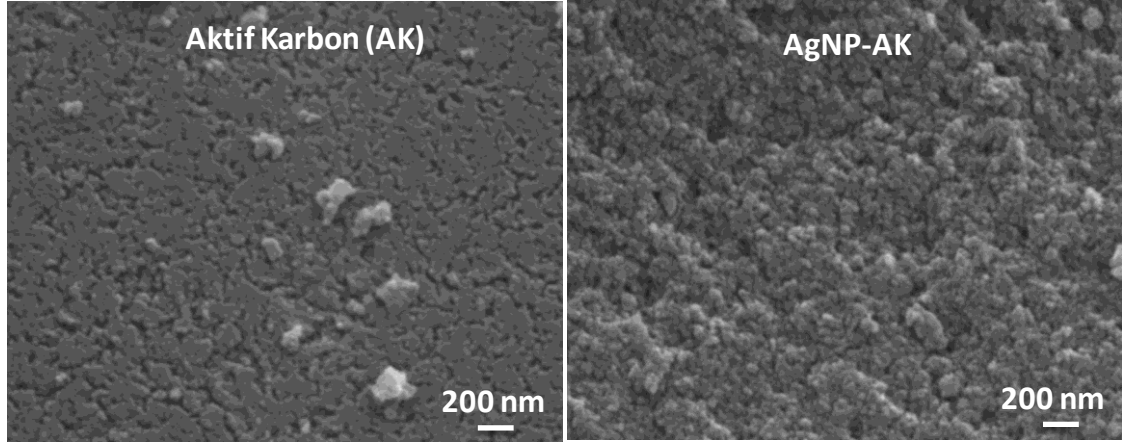
$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

$C_0$ , başlangıç konsantrasyonunu ( $mgL^{-1}$ );  $C_t$ , belli bir (t) süresince uygulanan adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltideki krom konsantrasyonunu ( $mgL^{-1}$ ) göstermektedir.

## BULGULAR (RESULTS)

### Yapısal Özellikler (Structural Properties)

Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek dağılımı, adsorpsiyon davranışını belirleyen en önemli karakteristik özelliklerindedir. Alınan SEM görüntülerinde (Şekil 1a) yüzey yapısı görülmektedir. Hedeflenen Ag nanotaneceklerinin sentezi ise (Şekil 1b) SEM görüntüleri ile desteklenmektedir.



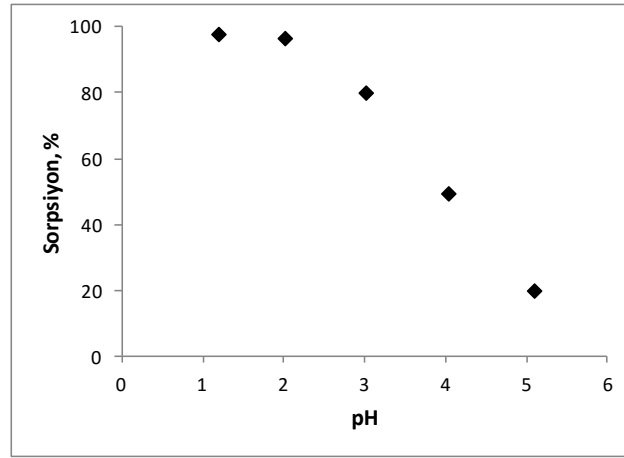
Şekil 1. AK (a) ve AgNP-AK (b) 'nin SEM görüntüleri

Figure 1. SEM images of AC and SNP-AC

SEM analiz sonuçları, Ag nanotaneceklerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir. Elde edilen taneciklerin çoğunun küresel yapıda olduğu görülmüş ve tanecik büyüklüğünün ortalama 100 nm'nin altında olduğu tespit edilmiştir.

#### Krom(VI) Giderimi Üzerine Etkisi pH etkisi (Effect of pH On Cr(VI) Removal)

pH, adsorbentin yüzey mekanizmasına dolayısıyla kirletici ile adsorbanın bağlanma noktalarına etki ettiği için önemli adsorpsiyon parametrelerinden biridir. pH değeri adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkiler. Ayrıca pH değerine bağlı olarak metal iyonlarının çökmesi ve hidroliz sonucu çözünen türlerin konsantrasyonu değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için metal iyonları ile hidrojen iyonları arasında bir yarışma sözkonusu olduğu için ortamın asitliği metal tutunmasını son derece etkilemektedir. Bu temel nedenlerden dolayı farklı pH değerlerinde krom (VI) giderme ilk çalışma olmuş ve zamanla değişimi Şekil 2'de verilmiştir.



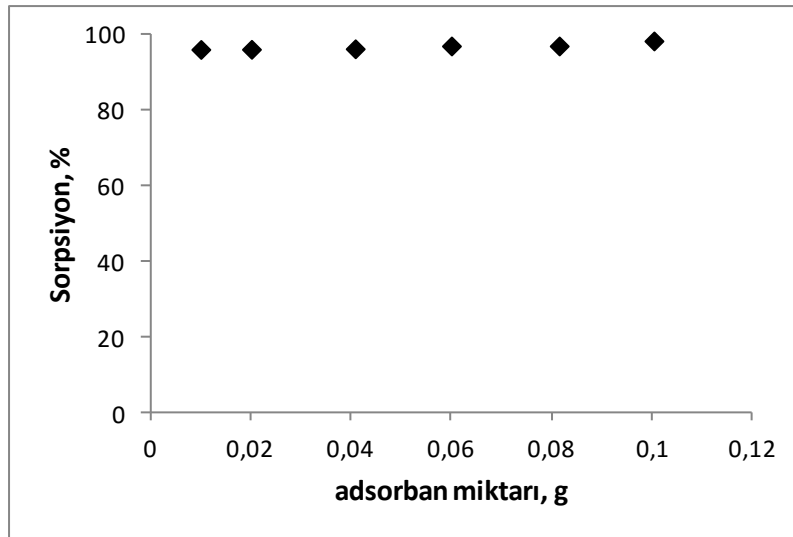
Şekil 2. AgNP-AK ile krom(VI) giderimi üzerine pH etkisi

Figure 2. pH effect on removal of Cr(VI) by SNP-AC

Şekilde görüldüğü gibi, pH=2'de 50 mg/L krom(VI) iyonu yaklaşık %100 oranında giderilirken bu oran pH=5'te % 20'ye düşmektedir. Krom(VI) giderimi ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH düştükçe adsorblanan krom miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum, muhtemelen çözelti ortamında fazla OH<sup>-</sup> iyonunun mevcut olması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile ilişkilendirilebilir. Çözeltinin başlangıç pH'sı hem metal bağlayan bölgeleri hem de suyun kimyasını etkilemesi sebebiyle adsorpsiyon veriminin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesi için optimum pH'ın doğru tayin edilmesi gerekmektedir. Ramos ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (1994), ortamda mevcut olan krom(VI) türlerinin bikromat iyonu (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ve kromat (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) olduğu saptanmış, pH 4'ün altındaki değerlerde HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> kompleksinin baskın olduğu gözlenmiştir. pH 9 dolaylarında ise en baskın türün CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> olduğu saptanmıştır.

### Adsorban Miktarının Krom(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Adsorbent Amount On Cr(VI) Removal)

Adsorpsiyon çalışmalarında uygun adsorban miktarının belirlenmesi, gerek maliyet gerekse prosesin etkinliği açısından önem taşımaktadır. Ayrıca adsorbanın yüzey bağlanma noktalarında yer alan fonksiyonel grupların fazlalığı yada eksikliği hedef metallerin uzaklaştırılmasında önemli bir rol üstlenmektedir. Çalışmanın bu kısmında 50 mg/L konsantrasyonundaki krom(VI) çözeltileri ve farklı adsorban miktarları ile bir seri deney yapılmış ve sonuç olarak değişen adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.



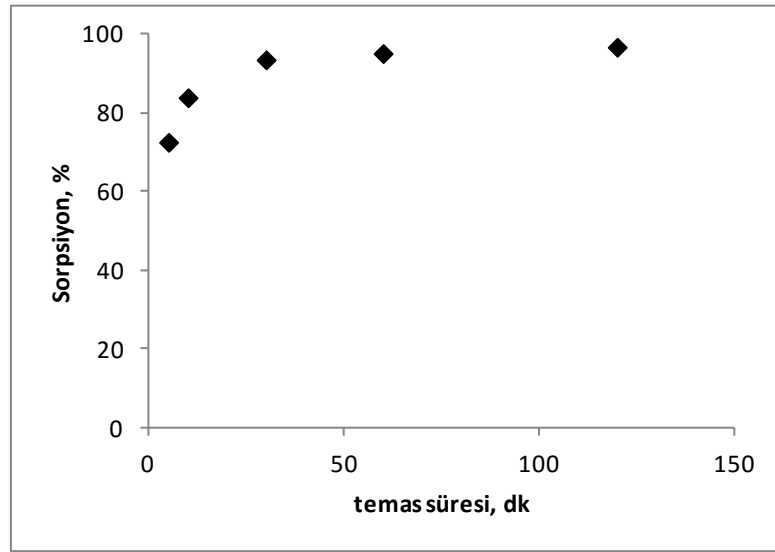
**Şekil 3.** AgNP-AK ile krom(VI) giderimi üzerine adsorban miktarının etkisi

*Figure 3. Effect of amount of adsorbent on removal of Cr(VI) by SNP-AC*

Şekil 3'te yer alan grafik incelendiğinde, adsorban miktarı arttıkça metal giderim oranının da arttığı görülmektedir. 0,01 g adsorban kullanıldığında krom giderimi % 96 iken; miktar 0,1 grama çıkarıldığında krom giderimi % 98 olarak kaydedilmiştir. Belli bir plato değerine ulaştıktan sonra uzaklaştırılacak olan metal oranında çok fazla değişiklik kaydedilmemiştir. Kullanılan adsorban miktarının artırılmasıyla yüzey alanı da artacağından birim adsorban kütlelerinde adsorplanan metal miktarı da artmaktadır. Çünkü adsorpsiyon bir yüzey olayı olmakla birlikte verimi ve şiddeti de yüzey alanıyla doğrudan orantılıdır. Literatürde yer alan aktif karbon çalışmalarında da benzer diagramlar gözlenmektedir (Guo ve diğ., 2002; Edebalı, 2015; Pehlivan ve diğ., 2012).

#### Temas Süresinin Krom(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Contact Time On Cr(VI) Removal)

Adsorpsiyon prosesinin veriminden bahsedebilmek için incelenmesi gereken en önemli parametrelerden biri de temas süresidir. Bu çalışmada, diğer tüm parametreler sabit tutulurken temas süreleri farklılandırılmış ve zamana karşı elde edilen metal giderim oranları belirlenmiştir. 0,04 g adsorban; pH' ı 2 olan 50mg/L derişimindeki krom çözeltisi ile farklı süreler uygulanarak karıştırılmış ve zamana karşı adsorpsiyon kapasitesine ait profil elde edilmiştir (Şekil 4). Grafik incelendiğinde, 30 dakikaya kadar olan temas sürelerinde adsorplanan metal miktarı giderek artmakta, ancak 30 dakika sonrasındaki ölçümlerde anlamlı bir fark görülmemekte ve ihmal edilebilecek düzeydedir.



Şekil 4. AgNP-AK ile krom(VI) giderimi üzerine temas süresinin etkisi  
Figure 4. Effect of contact time on removal of Cr(VI) by SNP-AC

Şekilden de görüldüğü üzere, başlangıç adsorpsiyon hızı, adsorbanın dış yüzeyine tutunan krom(VI) iyonları sebebiyle çok yüksektir. Baştaki hızlı adsorpsiyon, başlangıç aşamasında metal iyonlarının adsorpsiyonu için adsorbanın geniş yüzey alanına sahip olması ve adsorpsiyon merkezlerinin serbest olması nedeniyle metal iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkileşebilmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezleri işgal edildikçe, metal iyonları adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru taşınmasıyla metal tutma oranı kontrol altına alınır ve adsorpsiyon prosesi dengeye gelir. Başlangıç periyodundan sonraki yavaş adsorpsiyon, çözeltinin adsorban içine daha yavaş difüzyonu yüzünden olabilir (Ghaedi ve diğ., 2012; Zhu ve diğ., 2008).

#### Başlangıç Konsantrasyonunun Krom(VI) Giderimi Üzerine Etkisi (Effect of Contact Time and Initial Concentration On the Adsorption Process)

Farklı başlangıç derişimleri ile yapılan bu çalışmada ulaşılan denge derişimleri ile birim adsorbat başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması ile izotermelere geçiş yapılabilecektir. Elde edilen bu verilerin izoterm modeline uygunluğunun belirlenmesi için, denge derişimi ile  $C_e/q_e$  arasındaki ilişkinin ortaya konması gerekmektedir. Çizelge 1’de verilen eşitlik ve eğri oluşumu ile bu ilişki açıklanmış sonrasında eğrinin eğim ve kayım değerlerinden izoterm sabitleri elde edilmiştir. Söz konusu eşitliklerde;  $q_e$ ,

adsorban tarafından adsorplanan metal miktarını (mg/g);  $C_e$ , dengedeki metal konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Çizelge 1. Langmuir ve Freunlich izoterm sabitleri

Table 1. Constants of the Langmuir and Freunlich isotherm models

İzoterm Modeli	Lineer Eşitlik	Eğri	Parametreler		
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_b A_s} + \left(\frac{1}{A_s}\right)C_e$	$(C_e/q_e)$ vs. $C_e$	$A_s$	$K_b$	$R^2$
			0,124	1153.4	0,987
Freundlich	$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs. $\log C_e$	$k$	$n$	$R^2$
			3,460	0,360	0,941

Çizelge 1’de Langmuir ve Freunlich izotermelerinin hesaplanan sabitleri verilmiştir. Freundlich izotermindeki  $k$  adsorpsiyon kapasitesini gösterirken  $n$  sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki  $A_s$  adsorpsiyon kapasitesi,  $K_b$  sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Hesaplanan korelasyon katsayılarından Langmuir izotermine AgNP-AK adsorbanı ile gerçekleştirilmiş bu uzaklaştırma işlemini tanımlamaya daha uygun olduğu görülmektedir. Langmuir izotermi, partikül yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu kabul eder.

Bu izoterme göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 71,4 mg/g olarak hesaplanmıştır ve literatürde yeralan çoğu adsorbandan daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışma sonucunda, yeşil sentez tekniği ile üretilmiş Ag nanotaniclerinin aktif karbona yüklenmesiyle tamamen çevreci bir adsorban türü elde edilmiş ve krom(VI) gideriminde verimli sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde yer alan aktif karbon örnekleri ile kıyaslandığında gerekli optimizasyon şartları sağlanarak büyük ölçekli uygulamalarda yer alabilme potansiyeli taşımaktadır. Sonuçlara özetle bakıldığında;

En yüksek giderim pH=2’de elde edilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0,04 gram olarak 25 mL çözelti için belirlenmiş, yeterli adsorpsiyon veriminin sağlanması için gerekli temas süresi ise 30 dakika olarak rapor edilmiştir. Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla krom (VI) gideriminin azaldığı da görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin her ikisi üzerinde analiz edilmiş, ancak Langmuir adsorpsiyon izotermine daha çok uyduğu tespit edilmiştir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Aksu, Z., Açikel, Ü., Kabasakal, E., Sezer, S., 2002, “Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium(VI) and Nickel(II) onto Dried Activated Sludge”, Water Research, Vol. 36, pp. 3063–3073.
- Edebalı, S., 2015, “Alternative Composite Nanosorbents Based on Turkish Perlite for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution”, Journal of Nanomaterials, doi.org/10.1155/2015/697026.
- Flippo, E., Serra, A., Buccolieri, A., Manno, D., 2010, “Green synthesis of silver nanoparticles with surose and maltose: Morphological and structural characterization”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 356, pp. 344–350.

- Ghaedi, M., Biyareh, M. N., Kokhdan, S. N., Shamsaldini, S., Sahraei, R., Daneshfar, A., Shahriyar, S., 2012, "Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of Congo red from aqueous solution: Kinetic and isotherm study", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 32, pp. 725–734.
- Ghaedi, M., Sadeghiana, B., Amiri Pebdani, A., Sahraei, R., Daneshfar, A., Duran, C., 2012, "Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 187, pp. 133–141.
- Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z., Xu, H., 2002, "Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, pp. 132–137.
- Huuha, T. S., Kurniawan, T. A., Sillanpa, M. E. T., 2010, "Removal of silicon from pulping whitewater using integrated treatment of chemical precipitation and evaporation", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 158, pp. 584–592.
- Kaewsarn, P., 2002, "Biosorption of Copper(II) from Aqueous Solutions By Pre-treated Biomass of Marine Algae *Padina* sp.", *Chemosphere*, Vol. 47, pp. 1081–1085.
- Nabi, S.A., Shahadat, M., Bushra, R., Shalla, A.H., Ahmed, F., 2010, "Development of composite ion-exchange adsorbent for pollutants removal from environmental wastes", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 165, pp. 405–412.
- Najafi, M., Rostamian, R., Rafati, A. A., 2011, "Chemically modified silica gel with thiol group as an adsorbent for retention of some toxic soft metal ions from water and industrial effluent", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 168, pp. 426–432.
- Noginov, M. A., Zhu G., Bahoura, M., Adegoke, J., Small, C., Ritzo B. A., Drachev, V. P., Shalaev, V. M, 2006, "The effect of gain and absorption on surface plasmon in metal nanoparticles", *Applied Physics B*, Vol. 86, pp. 455–460.
- Pehlivan, E., Pehlivan, E., Kahraman, H. T., 2012, "Hexavalent chromium removal by Osage Orange", *Food Chemistry*, Vol. 133, pp. 1478–1484.
- Ramos, R. L., Juarez Martinez, A., Guerra Coronado, R. M., 1994, "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon", *Water Science and Technology*, Vol. 30 (9), pp. 191–197.
- Sarin, V., Pant, K. K., 2006, "Removal of Chromium from Industrial Waste by Using Eucalyptus bark", *Bioresource Technology*, Vol. 97, No. 1, pp. 15–20.
- Zhu B., Fan T., Zhang D., 2008, "Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153, pp. 300–308.





## COMPARISON OF INTERNATIONAL CODES FOR STEEL ANCHORS DETAILS USING IN SEISMIC STRENGTHENING

<sup>1</sup>Musa Hakan ARSLAN, <sup>2</sup>Mohamud Abdirahman IBRAHIM

<sup>1</sup>Selçuk University, Department of Civil Engineering, Campus, Selçuklu, Konya, TURKEY

<sup>2</sup>Navitas Professional, 10 Berringa Court, Meadow Heights, Victoria 3048, Melbourne/AUSTRALIA

<sup>1</sup>mharслан@selcuk.edu.tr, <sup>2</sup>tubey@hotmail.com

(Geliş/Received: 29.04.2016; Kabul/Accepted in Revised Form: 21.06.2016)

**ABSTRACT:** Having poor seismic performance reinforced concrete frame must be strengthened to reach sufficient seismic performance. The main factor that affects the seismic performance, designing and application of the anchor dowels in the connection zone of infill shear wall and weak reinforced frame. Connection between the frame and the infill wall are usually achieved by using dowels that are placed in the holes drilled into inner faces of the frame members, and fixed by a resin. In this study, the design and detailing guidelines for the design of the post-installed anchors in TEC (2007), ACI 318, JCI (2001) and IS15988 have been compared. According to the results, in ACI 318-14, the shear capacity of anchors is effected by embedment depth, anchor bar diameter, concrete strength, strength of the bar and edge distance. In TEC-2007, shear strength is affected only by two properties of the anchor bar: strength and diameter. JCI-2001 design code considers the two factors outlined in TEC-2007 and concrete strength. Based on the comparison conducted in this study, there are insufficient guidelines in TEC-2007 for the design and detailing of anchor bars that are typically used as connection between an existing frame and new RC infill wall.

**KeyWords:** *Infill walls, Post-installed anchors, Strengthening, Shear capacity, Detailing.*

### Sismik Güçlendirmede Kullanılan Ankraj Detayları İçin Uluslararası Yönetmeliklerin Karşılaştırılması

**ÖZ:** Deprem performansı yetersiz olan betonarme çerçevelerin yeterli performans seviyesine gelebilmesi için betonarme perde duvarlar ile güçlendirilmesi gerekmektedir. Sonradan yapılan betonarme perde duvarların davranışını etkileyen en önemli unsur çerçeve ve betonarme duvar arasında bağlantı olarak kullanılan ankrajların tasarımı ve uygulamasıdır. Çerçeve ve betonarme dolgu duvarlar arasındaki bağlantı genellikle çerçeve parçalarının iç yüzeylerine açılan deliklere yerleştirilen ankraj donatılarının reçine ile sabitlenmesiyle elde edilir. Bu çalışmada ankrajlar için TEC-2007, ACI 318-14, JCI-2001 ve IS1-5988 gibi yönetmeliklerde verilen tasarım kuralları karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmaya göre ACI 318-14'te, ankrajların kesme dayanımının gömme derinliği, donatı çapı, beton dayanımı, ankraj donatı dayanımı ve kenar mesafesi ile ilişkili olduğu görülmüştür. TEC-2007'de ise ankrajların kesme dayanımı sadece ankraj donatısının çekme dayanımı ve ankraj çapından etkilendiğinden bahsedilmektedir. IS1-5988, JCI-2001'in TEC- 2007' gibi beton basınç dayanımına dikkat ettiği görülmüştür. Bu çalışmada dört yönteminde kıyaslanması sonucunda, mevcut çerçeve ve yeni betonarme dolgu duvar arasında bağlantı olarak kullanılan ankrajlar için TEC-2007'nin yetersiz kaldığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** *Perde duvar, Ankraj, Güçlendirme, Kesme kapasitesi, Detaylandırma*

**DOI: 10.15317/Scitech.2016320517**

## INTRODUCTION

### Background of the Study

A great number of existing reinforced concrete (RC) buildings require seismic assessment followed by seismic strengthening and repair. One of the most common retrofitting techniques used in seismically active regions, such as Turkey, is the formation of new shear walls by adding cast-in-situ RC walls to some of the bays of the existing frames. The newly added rigid infill walls act primarily as shear walls and relieve the non-ductile existing frames from being subjected to large shear demands. RC infill walls affect both the structural and nonstructural performance of buildings. Many researchers (Phan *et al.*, 1996; Sugano, 1981; Hayashi *et al.*, 1980; Canbay *et al.*, 2002; Sonuvaret *et al.*, 2004, Türk *et al.*, 2003) have focused on the addition of infill RC walls and found that RC infill walls which are adequately anchored to the frame members significantly increase the lateral load capacity and stiffness of buildings. Many are focused on tensile behaviour of anchors (Gesogluet *et al.*, 2005; Obata *et al.*, 1998; Sakla and Ashour, 2005).

According to the Turkish Seismic Code (TEC-2007), RC infill walls can be formed by either adding concentric shear wall or eccentric infill shear wall. Concentric shear walls refer to infill walls which are arranged within the axis of the existing frame. Typically, the boundary element of the shear wall is formed by using the columns of the existing frame or modifying the columns. Single or coupled shear walls may be connected eccentrically to the exterior frames. Eccentric infill walls are formed by installing RC walls in parallel or perpendicular to the building's exterior sides, without demolishing any existing partitions or walls. Door or window openings can be provided in RC infill wall for functional reasons, but openings in the walls reduce the stiffness and strength of the wall. Although external shear walls have many advantages, they do not make a positive contribution to the strength of the frame when anchors connecting the external shear walls to the frame are damaged. On the contrary, concentric infill walls, even when designed inadequately or applied incorrectly, tend to have a bracing effect on the frame.

Behavior of RC infill walls under cyclic loading is a very complex phenomenon, for it is a function of many parameters. The response of RC infill walls to an earthquake load depends on geometry and strength of the infill wall, strength and rigidity of the frame elements, amount of infill reinforcement, geometry of openings, etc. Another important parameter that determines the efficiency of the RC infill wall is the interface bond condition between the existing frame and the infill wall. In most common practices, connections such as shear keys, chemical anchors and dowels embedded into the enclosing elements are used to ensure the infill wall is properly connected to the surrounding frame.

### Problem Statement

In the past few decades, it has been recognized by researchers (Sugano, 1981; Ersoy, 1992; Hayashi *et al.*, 1980; Canbay *et al.*, 2003; Sonuvaret *et al.*, 2004) and designers that a large percentage of the existing RC buildings in many different countries such as Turkey, Greece, Mexico etc. are inadequate for resisting cyclic lateral loads imposed on them in the event of an earthquake. Many RC structures have either collapsed or experienced different levels of damage during past earthquakes. Investigations revealed that the structural damages were mostly due to repetition of famous errors of the past in the design and construction of RC buildings. Damaged buildings due to earthquake, in general, had irregular structural framing, poor detailing, and insufficient material quality (especially poor concrete compressive strength), poor confinement of reinforcement in connection regions and lack of adequate shear walls. In other words, existing RC buildings exhibit deficiencies due to inadequate design for seismic loads and inadequate seismic design and detailing. Therefore, the knowledge of the behavior of RC infill walls subjected to cyclic loading is critically important for the application of the walls as a seismic retrofitting element for existing RC buildings.

The effect of RC infill walls on the behavior of RC frames is widely recognized and it has been the subject of numerous studies. However, there are still some parameters which are difficult to quantify and generalize, although they are of primordial significance. These parameters include interface bond condition between the RC infill wall and the existing frame. In most analytical studies, a full and continuous connection between existing frame and the RC infill wall is assumed. Therefore, the effects of the connection properties, such as the diameter, length and arrangement of the dowels, are eliminated. However, the assumption of a full and continuous connection is not always true. Furthermore, the most current design codes and recommendations produced all over the world do not contain guidelines for the design and detailing of RC infill walls, specially the design and detailing of the connection region.

### **Objectives of the Study**

This study is concerned with the behavior of RC infill walls subjected to cyclic loading. The main objectives of this study can be summarized as follows:

- 1) Investigate the parameters available in literature on which the strength of the RC infill walls is dependent.
- 2) To compare the anchorage reinforcement design and detailing rules in some of the current design codes, such as TEC-2007, ACI-314 and other design codes and recommendations.
- 3) To review parameters affecting the anchorage capacity and understand the behavior of anchorage under static or dynamic loading.

### **Scope of the Study**

In this study, the design and detailing guidelines for the design of the post-installed anchors in TEC (2007), ACI 318, JCI (2001) and IS15988 have been compared. According to the results, in ACI 318-14, the shear capacity of anchors is effected by embedment depth, anchor bar diameter, concrete strength, strength of the bar and edge distance. In TEC-2007, shear strength is affected only by two properties of the anchor bar: strength and diameter. JCI-2001 design code considers the two factors outlined in TEC-2007 and concrete strength. Based on the comparison conducted in this study, there are insufficient guidelines in TEC-2007 for the design and detailing of anchor bars that are typically used as connection between an existing frame and new RC infill wall.

### **Significance of the Study**

The use RC infill wall is one of the most effective and economic methods for retrofitting/strengthening RC buildings. For the past few decades, the effect of RC infill walls has been the subject of numerous researches ( Canbay, 2001; Ersoy 1992; Anil *et al.*, 2007; Altın *et al.* 1992; 2008; Erdem *et al.*,2006 ). However, most of the studies conducted were based on experiments. The behavior of RC infill walls depends on numerous parameters and there is a high degree of uncertainty associated with those parameters. Due to the above-mentioned factors, current design codes do not contain rules and guidelines for the design of RC infill walls. A systematic presentation of all the information available in literature regarding the effects of all the parameters on the behavior of RC infill walls would contribute to a better understanding of the related phenomena. This can be achieved through a comprehensive literature survey of studies on the use of RC infill walls as strengthening method. Furthermore, the available data in previous researches may also play a role in planning further research work to clarify the role of some significant parameters such as the connection between the wall and the frame. It has been observed that anchoring dowels have a beneficial influence on the behavior of RC infill walls.

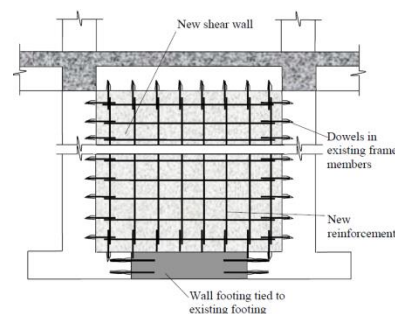
From the available experimental data, the majority of the studies were conducted under the assumption that sufficient anchorage reinforcement had been provided between the new wall and the frame. In addition, several attempts to model analytically the response of RC infill walls to earthquake loading have been presented in literature. In most of these analytical studies, the global behavior of the structure is of the main concern and a full and continuous connection between the wall and the frame is assumed. An analysis with higher accuracy, relatively to the reality condition, is to be established to have better accuracy in structural performance prediction.

## MATERIAL AND METHOD

The effects of RC infill walls on the behavior of RC framed buildings are very important in cases of structures subjected to lateral loading. This chapter contains the literature pertaining to reinforced concrete frames strengthened with reinforced concrete shear walls and their response to lateral loading. This chapter provides an overview of the effects of adding reinforced concrete shear wall to an existing frame and the properties of the wall that affect the behavior of the infilled frame. Typical damage modes resulting from lateral loads on RC infilled are also presented in this chapter. The information was extracted from review of previous researches related to this topic of interest.

Adding a concentric cast-in-place reinforced concrete walls is one of the most common techniques for seismic retrofitting of building structures. RC infill walls can be used to strengthen damaged building and can yield satisfactory results by reducing the seismic damage to the frames and to non-structural elements. According to Canbay *et al.* (2003), the new walls are usually introduced by infilling fully or partly strategic bays of the existing frames, especially at the perimeter. If the wall takes up the full width of a bay, it will encapsulate the beams and columns of the frame, and the columns will act as the boundary element of the new wall. That is to say, only the web of the wall is totally new. The new web is fastened to the existing frame using connectors to attach the infill panel to the beams and columns.

The connection with the frame is usually secured by means of appropriate shear connectors made of steel anchors or bonded and/or anchored concrete blocks. Fig.1 shows a typical reinforced concrete frame infilled with concentric reinforced concrete wall. According to Jirsa (1988), the use of E-poxy grouted reinforcing bars and threaded bolts is also a reliable and quick method for providing continuity between the existing and the new reinforced concrete elements. Addition of new RC wall is a viable option for frames which exhibit weaknesses such as soft-storey, inadequate lateral stiffness and undesirable hinging mechanism (Ersoy, 1992). The use of cast in place RC infill walls as a strengthening technique is widespread in Turkey, for it is a reliable method in improving the overall system performance (Canbay *et al.*, 2003). RC infill walls are usually designed and detailed to be critical in flexure, not in shear, and to develop a flexural plastic hinge at the base (Strepelias *et al.*, 2012).



**Figure 1.** Typical components of an RC frame with RC infill walls (FEMA-440)

## DESIGN AND DETAILING PROVISIONS FOR ANCHORS

### Connection of the Infill Wall to the Frame Members

Good anchorage of the new reinforcement to the existing frame is essential for strength, stiffness and deformation capacity (Fardis *et al.*, 2013). Anchorage of the cast-in-place RC wall to the frame is a critical factor in determining overall performance of the structure. Therefore, proper connection has to be provided between the new wall and the existing frame members. Poor detailing and lack of proper load-path between the old and the new members may lead to global ductility reduction or brittle failure of the infill walls. In common practice, the new walls are connected to existing frames with post-installed anchors.

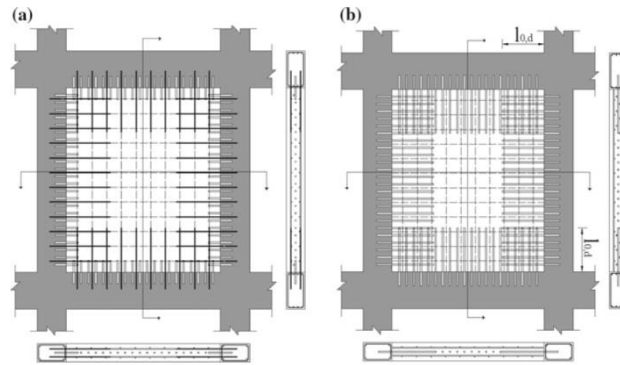
Post-installed anchors offer more flexibility, and their use is common these days. They are installed in holes that are drilled into the existing RC frame members (i.e. beams and columns). These anchors can be either bonded anchors or mechanical anchors, according to ACI 318-14. The performance of post-installed bonded anchors depends on the adhesion between the anchor and the adhesive or between the adhesive and the concrete. These anchors can be divided into two main categories: as adhesive and grouted anchors. An adhesive anchor can be either a threaded rod or a deformed reinforcing bar, and is inserted into hardened concrete in a predrilled hole that is typically 10 to 25 percent larger than the diameter of the anchor. These anchors are bonded into the hole using a two part structural adhesive consisting of a resin, e.g. epoxy, and a curing agent to bind the concrete and steel together.

Contrastingly, a grouted anchor can be an unheaded threaded rod, a deformed reinforcing bar, a headed bolt, etc. Grouted anchors are installed into hardened concrete in predrilled holes that are typically 50 to 200 percent larger than the diameter of the anchor. Engineered grouts can be cementitious or polymer based. Cementitious grouts are composed of primarily fine aggregates, Portland cement, and water; polymer grouts are similar in nature to the structural adhesive used to bind adhesive anchors to concrete but also contain a fine aggregate component.

### Connection Options

In many design codes, such as Eurocode 8, guidelines and specific rules for the design of RC frames strengthened with cast-in-place RC walls are not provided. Therefore, a practical approach would be to aim at a composite wall that behaves as fully monolithic wall and designed as such, employing the principles presented in the design codes. In order to achieve a composite wall which complies with the requirements of RC design codes and may be analyzed and verified as a monolithic wall, the reinforcing bars in the new wall should be extended and anchored into the existing frame members past the interface between the new wall and the frame. The traditional approach, as presented in Figure 2-a, is to embed same-diameter starter bars, which are epoxy-grouted into the members of the existing frame and lap-splice them with the web bars on a one-to-one basis. Dowel bars larger but shorter than the starter bars are also provided to transfer shear force. This is a code-conforming method; however it is very expensive and labor-intensive.  $l_{o,d}$  in Fig.2a is the increased lap length, which is the embedment length of the dowel into the new web.

An indirect method involves the omission of the small-diameter starter bars, as shown in Figure 2b. That is to say, the dowels play the role of the starter bars. To this end, each dowel should be extend into the web by at least the lap length of the web bar it is presumed to anchor into the frame member and be dimensioned for simultaneous tension and (dowel) shear (Yilmaz *et al.*; 2013;2014). To fulfill the requirements specified in the code, the clear distance between the dowel and the reinforcing bar in the web it splices may not exceed the maximum value the code, say Eurocode 2 (BS EN 1992), allows for lap-spliced bars.



**Figure 2.** Connection of the new wall to the existing frame members: a) dowels all along the interface, plus starter bars anchored into the frame; b) only dowels all along the interface (Fardiset. *al*, 2013)

### Design and Dimensioning of the Anchor Dowel Bars

Ensuring safe transfer of earthquake forces between existing frame elements and infill walls is very important. To this end, anchors shall be designed and detailed to transmit the induced forces. A few design codes, such as Japanese and Indian design codes, provide specific guidelines for the design and detailing of the RC frames strengthened with RC walls. However, many design codes, including TEC-2007 and ACI 318-14 propose the use of conventional design provisions.

#### Japanese Code (JCI 2001)

Design guidelines for the connection between an existing RC frame and a new RC infill wall are presented in the Japanese Code for Seismic Evaluation and Seismic Retrofit of Existing Reinforced Concrete Buildings, 2001. According to this code, the shear capacity  $Q_a$  (N) is defined as the capacity resisted by a single anchor at the concrete interface. Shear capacity shall be the smaller value of  $Q_{a1}$  and  $Q_{a2}$ , which depend on the steel strength and bearing strength of concrete, respectively. It is calculated based on the effective embedment length of an anchor ( $l_e$ ).

$$Q_a = \min [Q_{a1}, Q_{a2}] \quad (1)$$

For bonded anchor in case of  $l_e \geq 7d_a$ ;

$$Q_{a1} = 0.7\sigma_y a_e \quad (2)$$

$$Q_{a2} = 0.4a_e \sqrt{E_c \sigma_B} \quad (3)$$

But  $\tau (= \frac{Q_a}{a_e})$  shall not be greater than 294 N/mm<sup>2</sup>.

The tensile capacity  $T_a$  (N) is defined as the capacity resisted by a single anchor at the concrete interface. Tensile capacity shall be the smallest value of  $T_{a1}$  which is determined by steel strength,  $T_{a2}$  which is determined by concrete cone failure, and  $T_{a3}$  which is determined by bond strength.

$$T_a = \min [T_{a1}, T_{a2}, T_{a3}] \quad (4)$$

$$T_{a1} = \sigma_y a_0 \quad (5)$$

$$T_{a2} = 0.23 A_c \sqrt{\sigma_B} \quad (6)$$

$$T_{a3} = \tau_a \pi d_a l_e \quad (7)$$

$$\tau_a = 10 \sqrt{\left(\frac{\sigma_B}{21}\right)} \quad (8)$$

The dimensioning and detailing guidelines and requirements specified in the Japanese code are as follows:

1. Bonded anchors shall be used to anchor wall reinforcement to develop yielding.
2. The size and arrangement of post-installed anchors shall comply with the following requirements:
  - a. Diameter of anchor bar  $d_a$  shall be in the range of 13mm to 22mm.
  - b. Spacing shall not be less than  $7.5d_a$ , but shall not exceed 300mm.
  - c. Transverse center-to-center distance shall not be less than  $5.5d_a$  for double-layer bar arrangement, and shall not be less than  $4d_a$  for staggered arrangement.
  - d. Distance to wall end shall not be less than  $5d_a$  but not greater than spacing.
  - e. Distance to wall free edge shall not be less than  $2.5d_a$ . The anchor shall be installed inside concrete cone.
3. Post-installed anchors shall be installed into all beams and columns connected with new wall.
4. Anchorage bars embedded in the new wall shall be deformed steel bars, in general. Their effective anchorage length shall be not less than  $20d_a$ . The effective embedment length of anchorage bar shall not be less than  $7d_a$ . Details of post-installed anchors are given in Fig.3.

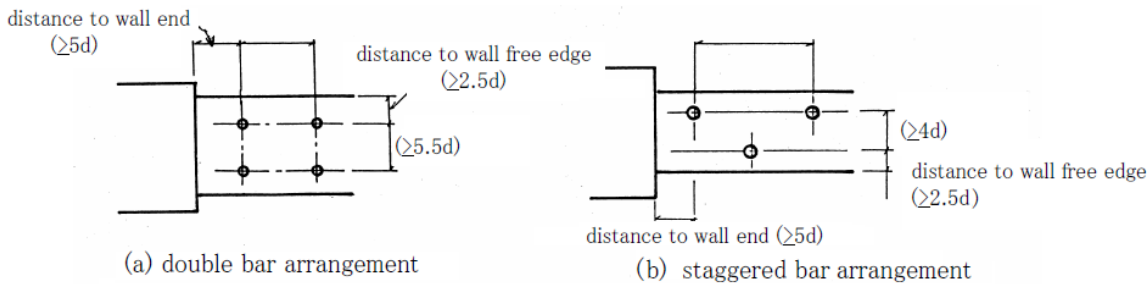


Figure 3. Details of post-installed anchors

**Indian Standard (IS)**

Guidelines for the seismic evaluation and strengthening of existing reinforced concrete buildings guidelines are outlined in the Indian Standard. According to Clause 8.5.2.1 of IS15988, shear transfer reinforcement (dowel bars), perpendicular to the shear plane, is given by:

$$A_{vf} = \frac{v_u}{\mu f_y} \eta \tag{9}$$

Allowable shear force not greater than  $0.2f_{ck}A_{cst}$  or  $5.5A_{cst}$  ( $A_{cst}$  is the area of concrete section resisting shear transfer); and coefficient of friction is ranged as 1.0 (for concrete placed against hardened concrete with surface intentionally roughened) and 0.75 (for concrete anchored to as-rolled structural steel by headed studs or by reinforcing bars. The efficiency factor is equal 0.5. Therefore, the number of bars required for resisting shear at the interface can be calculated by using the following equation:

$$n = \frac{A_{vf}}{A_{vf'}} \tag{10}$$

The minimum anchorage length of the longitudinal and transverse reinforcement of the new wall to the existing frame members shall not be less than 6 times the diameter of the bars (Clause 8.5.2.1 (c)). Wherever thickness of column is 250 mm or less, the new RC wall shall encase the column of the existing frame by wrapping shear wall reinforcement around column after roughening the surface of the column. In case where shear wall spans perpendicular to the larger dimension of column, the transverse

reinforcement of the RC wall shall be anchored and wrapped around the column surface (Clause 8.5.2.1 (d)).

### Turkish Earthquake Code (TEC 2007)

The design and detailing guidelines for the connection of concentric cast-in-place RC infill wall to the surrounding frame are outlined in clause 7.10.5.1 of the Turkish Earthquake Code, 2007. According to TEC (2007), the new cast-in-place infill walls are arranged within the existing frame axis and made continuous from foundation to their top elevation. Boundary elements are formed either by using or modifying the existing columns of the RC frame. An adequate foundation has to be provided under the added wall.

The integrity of the existing frame and the added concrete infill wall is provided by adequate number of anchor bars detailed according to the Code. The anchors should be designed to resist shear force between the members of the existing frame and the new RC infill wall. The distribution of shear stresses at the interface is recommended to be calculated in accordance with the principles of mechanics. The design should be carried out by using frictional shear stresses guidelines presented in Turkish Building Code (TS-500 (2000)). That is to say, there is no specific formula for calculating the capacity of post-installed bonded anchors in TEC (2007).

The detailing requirements presented in the Turkish Seismic Code are as follows:

1. Anchor bar diameter shall be greater or equal to 16mm.
2. The embedment depth of the dowels shall not be less than 10 times the diameter of the bar and a maximum spacing of 40cm shall be provided.

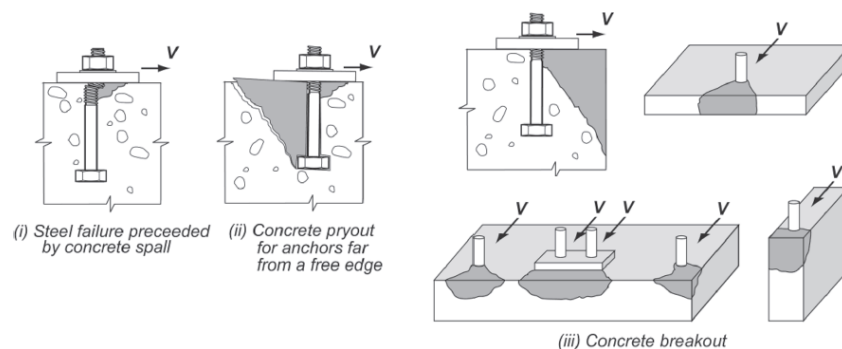
Formula for calculating the shear capacity of anchors is given in clause 8.1.7 of TS500 and is given in equation (3.11).

$$V_r = \mu A_{wf} f_{yd} \quad (11)$$

The area of the friction-shear reinforcement is represented as  $A_{wf}$  in the equation. The values of the coefficient of friction ( $\mu$ ) are 0.6, 1 and 1.4 for smooth, rough and monolithic surfaces, respectively. According to the TS 500 (2000) allowable shear force shall be less than  $0.2 f_{cd} A_c$ .

### ACI 318 -14

General requirements for strength of anchors are outlined in Section 17.3 of ACI318R-14. The capacity of anchor bars is calculated based on failure modes. Three failure modes of anchors subjected to shear force are presented in ACI: Concrete breakout, concrete pry-out for anchors far from a free edge, and steel failure preceded by concrete spall. These failure modes are clearly shown in Fig.4.



**Figure 4.** Failure modes of anchors subjected to shear



The nominal strength of an anchor in shear as governed by steel,  $V_{sa}$ , shall be evaluated by calculations based on the properties of the anchor material and the physical dimensions of the anchor. Where concrete breakout is a potential failure mode, the required steel shear strength shall be consistent with the assumed breakout surface.

- a) The nominal strength of an anchor in shear,  $V_{sa}$ , is given in Equation (12).

$$V_{sa} = A_{se} V_{futa} \quad (12)$$

where  $A_{se}$  is the effective cross-sectional area of an anchor bar in shear.

- b) The nominal concrete breakout strength in shear,  $V_{cb}$  of a single anchor or  $V_{cbg}$  of a group of anchors, shall not exceed:

- i. For shear force perpendicular to the edge on a single anchor:

$$V_{cb} = \frac{A_{vc}}{A_{v0}} \Psi_{ed,V} \Psi_{c,V} \Psi_{h,V} V_b \quad (13)$$

- c) For shear force perpendicular to the edge on a group of anchors:

$$V_{cbg} = \frac{A_{vc}}{A_{vc0}} \Psi_{ec,V} \Psi_{ed,V} \Psi_{c,V} \Psi_{h,V} V_b \quad (14)$$

The modification factors  $\Psi_{ec,V}$ ,  $\Psi_{ed,V}$ ,  $\Psi_{c,V}$ , and  $\Psi_{h,V}$  are defined in Section 17.5 of the code.  $V_b$  is the basic concrete breakout strength value for a single anchor.  $A_{vc}$  is the projected area of the failure surface on the side of the concrete member at its edge for a single anchor or a group of anchors. For anchors far from the edge, Eq.12 usually will not govern. For these cases, Eq. 13 and 14 govern.

- d) The nominal pryout strength,  $V_{cp}$  for a single anchor or  $V_{cpg}$  for a group of anchors, shall not exceed:

For a single anchor bar:

$$V_{cp} = k_{cp} N_{cp} \quad (15)$$

For a group of anchor bars:

$$V_{cpg} = k_{cp} N_{cpg} \quad (16)$$

$N_{cb}$  and  $N_{cpg}$  are the nominal concrete breakout strength in tension of a single anchor, and nominal concrete breakout strength in tension of a group of anchors, respectively.  $k_{cp}$  is a factor which depends on the effective embedment depth of anchor,  $h_{ef}$ . ( $h_{ef} < 65$  mm for  $k_{cp} = 1.0$  and  $\geq 65$  mm for  $k_{cp} = 2.0$ ). The strength corresponding to the minimum of the values calculated for the three different failure modes is considered. Subsequently, a strength reduction factor for shear loads of 0.65 is multiplied to the design strength. According to ACI 318, the minimum center-to-center spacing of post-installed bonded anchors shall be  $6d_a$ .

## RESULT AND FINDINGS

### Comparison of the design approaches

The design provisions of ACI 318-14, TEC-2007, IS15988(2013) and JCI-2001 for post-installed bonded anchors are presented in chapter 3 of this report. There are many differences among the

provisions in the above mentioned design codes. The main differences include failure modes, load cases and the parameters. These differences are summarized in Table 1.

**Table 1.**Differences in design provisions

Design Code	ACI 318-14	TEC-2007	JCI-2001	IS1-5988
<b>Failure Modes</b>	Tension Failure:	Steel failure	Steel failure	Steel failure
	Steel failure		Concrete failure	
	Pullout		Bond failure	
	Concrete breakout			
	Concrete splitting			
	Side-face blowout			
	Bond failure			
	Shear Failure:			
	Steel failure			
	Concrete pryout			
<b>Load Cases</b>	Shear and Tension	Frictional shear	Shear and Tension	Shear
	Properties of the steel bar and the concrete and the members.	Strength and diameter of the steel	Diameter and strength of the steel bar, and properties of the concrete.	Strength and diameter of the steel
<b>Parameters</b>				

As shown in Table 1, six types of shear failure modes and three types of tension failure modes are considered in ACI 318-14. However, only the failure of steel anchor bar is taken into account in TEC-2007 and IS15988(2013). In ACI 318-14, the shear strength of the post-installed anchors depends on the properties of the anchor bar (yield strength, diameter, and embedment depth), edge distance and the compressive strength of concrete. However, only the diameter and yield strength of the anchor bar are required to determine frictional shear in TEC (2007). In general, there are many parameters which aren't considered in TEC (2007) for the design of bonded anchors. Shear capacity of anchor bars is a parameter which all the above-mentioned design codes have in common. The effects of embedment depth, concrete strength, edge distance and diameter of the anchor bars on shear capacity have been determined by carrying out calculations based on TEC-2007 and JCI-2001. However, values for shear capacity accordance with ACI 318-14 are adapted from Çalışkan *et al.* (2011;2013) for the purpose of comparison.

Figure 5 through Figure 7 show the effects of edge distance on the shear strength of bonded anchors for various concrete strengths in accordance with ACI 318-14, TEC (2007) and JCI(2001). The results are calculated for anchors with diameters of 12, 16 and 20mm with an embedment depth of 10d. Shear strength calculated in accordance with TEC (2007) remains constant for anchors with similar diameter, as shown in Figures 5-7. Embedment depth, concrete strength, diameter of the anchor bar, and edge distance have a direct effect on shear capacity in ACI 318-14 design code. On the other hand, shear

strengths calculated based on JCI (2001) directly depend on the diameter of the anchor bar and concrete strength. According to JCI (2001), as shown in the figures, shear strength remains constant with the change of edge distance, but increases as the diameter of the bar is increased. It is worth noting that, the values obtained using ACI 318-14 are always less than those of TEC (2007), which coincide with the shear strengths of C12 in JCI (2001).

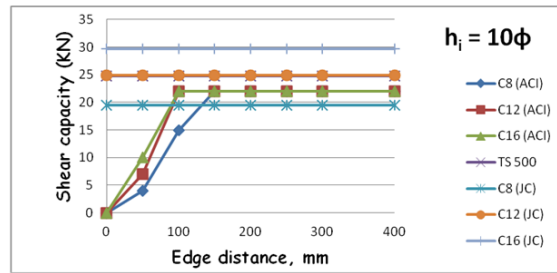


Figure 5. Effect of edge distance on shear capacity for 12mm diameter anchors

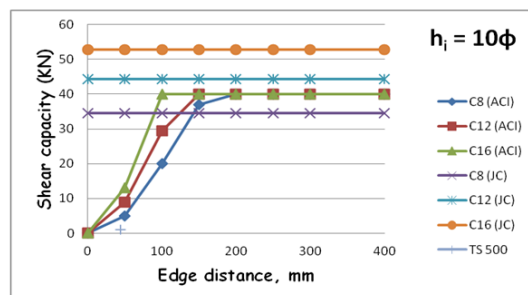


Figure 6. Effect of edge distance on shear capacity for 16mm diameter anchors

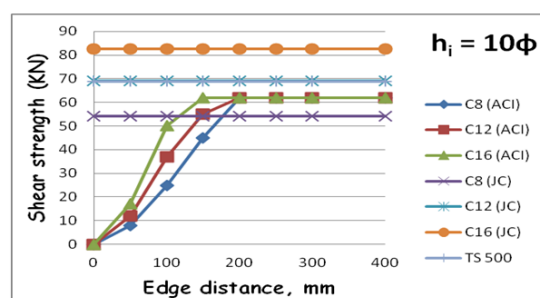


Figure 7. Effect of edge distance on shear capacity for 20mm diameter anchors

Figure 8 through Figure 10 show the effect of concrete strength on shear strength, in accordance with ACI 318-14, JCI-2001 and TEC-2007, of post-installed bonded anchors with varying diameters. In ACI 318-14, at small edge distance, in this case 50mm, concrete failure determines shear capacity of the anchor irrespective of the concrete strength. However, as the edge distance increases (100mm and 150mm), the shear strength increases to some point (10MPa for  $\phi 12$ ; 15MPa for  $\phi 16$  and 20MPa for  $\phi 20$ ). As for TEC-2007, concrete strength has no effect on the shear strength of the anchors. Increase in

concrete strength increases the shear capacity specified in JCI (2001); however, the effect ceases to exist for strengths higher than 20MPa.

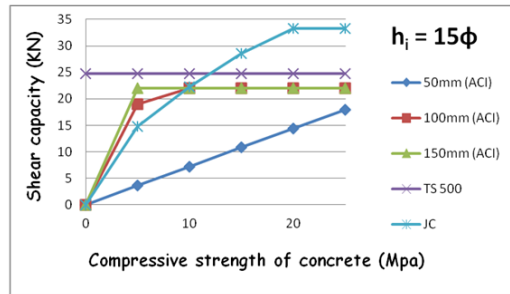


Figure 8. Effect of concrete strength on shear capacity for 12mm diameter anchor bars

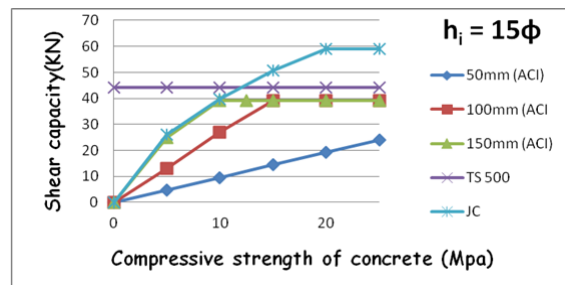


Figure 9. Effect of concrete strength on shear capacity for 16mm diameter anchor bars

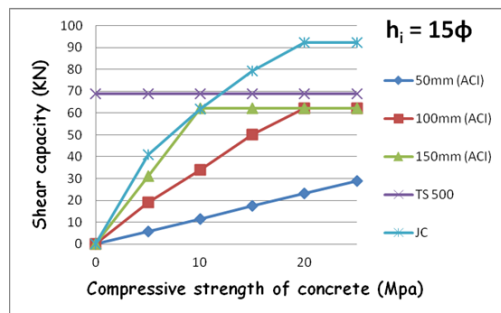


Figure 10. Effect of concrete strength on shear capacity for 20mm diameter anchor bars

### Comparison of the Detailing Guidelines

Provisions for the detailing of bonded anchor bars are given in ACI 318-14, TEC-2007, JCI-2001 and IS15988 design codes. These detailing requirements are presented in Table 2. JCI code provides specific detailing requirements for bonded anchors used as a connection between an existing frame and a new RC wall. Minimum diameter and maximum spacing are specified in TEC-2007. However, the factors that are not specified in TEC-2007 include maximum diameter, distance between parallel bars, anchor bar arrangements, and specific anchorage length for bonded anchors.

Besides the detailing guidelines stipulated in the design codes, there are many other detailing requirements proposed by researchers. Phan *et al.* (1996) proposed a spacing of not less than 7D and not

greater than 30 cm, where  $D$  is the diameter of the anchor bars. They also proposed an embedment depth of not less than  $5D$  or the thickness of the concrete cover, whichever is greater.

**Table 2.**Detailing requirement for bonded anchors

Detailing Guidelines	JCI-2007	IS1-5988	TEC-2007	ACI 318-04
Diameter, $d$ (mm)	$13 \leq d \leq 22$	NG	$d \geq 16$	NG
Spacing, $S$	$S = 7.5d \leq 300\text{mm}$	NG	$S \leq 400\text{mm}$	$S \geq 6d$
Clear spacing b/w parallel bars, $S_t$	$S_t \geq 5.5d$ (double-layer)  $S_t \geq 4d$  (Staggered arrangement)	NG	NG	NG
Edge Distance, $S_e$	$S_e \geq 5d \leq S$	NG	NG	$S_e \geq 6d$
Anchorage Length, $L_e$	$L_e \geq 10d$	$L_e \geq 6d$	NG	NG
Embedment Depth, $h_i$	$h_i \geq 7d$	NG	$h_i \geq 10d$	$4d \leq h_i \leq 20d$

NG = Note Given. Wherever acceptable, the conventional design provisions shall be adopted.

## RECOMMANDATION AND CONCLUSION

In this study, previous studies on the behavior of infilled RC frames have been summarized and the design and detailing provisions in ACI 318-14, TEC-2007, IS15988, and JCI-2007 design codes have been investigated and compared. Review of existing experimental data has shown that strengthening RC frames with RC infill walls increases lateral strength and stiffness of the system. In ACI 318-14, the shear strength of the anchor is effected by embedment depth, anchor bar diameter, concrete strength, strength of the bar and edge distance. In TEC-2007, shear strength is affected only by two properties of the anchor bar: strength and diameter. JCI-2007 design code considers the two factors outlined in TEC-2007 and concrete strength. Based on the comparison conducted in this study, there are insufficient guidelines in TEC-2007 for the design and detailing of anchor bars that are typically used as connection between existing frame and new RC infill wall.

There are many variables which could possibly have an effect on the behavior of anchors used to connect new RC wall to existing RC frame; and only a few of them are covered in TEC-2007. Therefore, the effects of those parameters should be studied and incorporated into the code. That is to say, the design and detailing provisions for anchors in TEC-2007 should be revised and specific guidelines should be established.

## REFERENCES

- ACI Committee, 2014, Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary (ACI 318-14), American Concrete Institute.
- Altin, S., Ersoy U., Tankut T., 1992, "Hysteretic Response of Reinforced-Concrete Infilled Frames", *ASCE Journal of Structural Engineering*, Vol.118(8), pp.2133–2150.

- Altin, S., Anil O., Kara E., 2008, "An Experimental Study on Reinforced Concrete Partially Infilled Frames", *Engineering Structures*, Vol. 29, pp.449-460.
- Anil, O., Altin, S., 2007, "An Experimental Study on Reinforced Concrete Partially Infilled Frames", *Engineering Structures*, Vol. 29, pp.449-460.
- Çalışkan, Ö., Yılmaz, S., and Kaplan, H., 2011, "Güçlendirme Ankrajlarının Kesme Dayanımının ACI318 ve TS500'e Göre Belirlenmesi", *Journal of Engineering Sciences*, Vol. 14(3), pp. 19-27.
- Çalışkan, Ö., Yılmaz S., Kaplan H., Kırac N., 2013, "Shear Strength of Epoxy Anchors Embedded Into Low Strength Concrete", *Construction and Building Materials*, Vol. 38, pp. 723-730.
- Canbay, E., Ersoy, U., Özcebe, G., 2003, "Contribution of Reinforced Concrete Infill to Seismic Behavior of Structural Systems", *ACI Structural Journal*, Vol.100(5), pp. 637-643.
- Canbay, E., 2001, Contribution of RC Infills to The Seismic Behavior of Structural Systems, PhD Dissertation, Middle East Technical University, Ankara.
- Canbay, E., Ersoy U., Özcebe G., 2002, "Betona Dolgu Duvarların Yapıların Sismik Davranışı Üzerine Etkileri. Research Report No: INTAG 563", *Scientific and Technical Research Council of Turkey-TUBITAK*, Ankara.
- CEN, EN 1998-3:2005 Eurocode 8: Design of structures for earthquake resistance - Part 3: Assessment and retrofitting of buildings. European Committee of Standardization. Brussels.
- Erdem, I., Akyuz, U., Ersoy, U. and Özcebe, G., 2006, "Experimental and Analytical Studies on The Strengthening of Rc Frames", *13th World Conference on Earthquake Engineering*, Vancouver, Canada.
- Ersoy, U., 1992, "Repair and Strengthening of RC Structures", *International Symposium on Earthquake Disaster Prevention*, CENAPRED, Mexico City, pp. 123-138.
- Fardis M., Schetakis, A., Strepelias, E., 2013, "RC Buildings Retrofitted by Converting Frame Bays Into RC Walls", *Bull Earthquake Eng.*, Vol. 11, pp. 1541-1561.
- Gesoğlu M., Özturhan T., Özel M., Güneyişi E., 2005, "Tensile Behavior Of Post-Installed Anchors in Plain and Steel Fiber-Reinforced Normal-And High-Strength Concretes", *ACI Structural Journal*, Vol. 102 (2), pp. 224-231.
- Hayashi, T., Niwa, H. and Fukuhara, M., 1980, "The Strengthening Methods of the Existing Reinforced Concrete Buildings", *7th World Conference on Earthquake Engineering*, Istanbul, Vol.7, pp.89-96.
- IS 15988, 2013, Seismic Evaluation and Strengthening of Existing Reinforced Concrete Buildings – Guidelines, New Delhi.
- Jirsa, J.O., 1988, "Behaviour of Epoxy-Grouted Dowels and Bolts Used for Repair of Strengthening of RC Structures", *Proceedings of 9th World Conference on Earthquake Engineering*, Tokyo-Kyoto, pp.371-376, 1988.
- JCI, 2001, Standard for Seismic Evaluation of Existing Reinforced Concrete Buildings, Japan Building Disaster Prevention Association.
- Obata, M., Inoue, M., Goto, Y., 1998, "The Failure Mechanism and The Pull-Out Strength of A Bond-Type Anchor Near A Free Edge", *Mechanics of Materials*, Vol. 28 (1-4), pp. 113-122.
- Sonuvar, M., Özcebe, G. and Ersoy, U., 2004, "Rehabilitation of Reinforced Concrete Frames with Reinforced Concrete Infills", *ACI Structural Journal*, Vol. 101 (4), pp. 494-500.
- Phan, T., Cheok, S., and Todd, R., 1996, Strengthening Methodology for Lightly Reinforced Concrete Frames: Recommended Design Guidelines for Strengthening with Infill Walls. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology.
- Sakla, S.S.S., Ashour, A.F., 2005, "Prediction of Tensile Capacity of Single Adhesive Anchors Using Neural Networks", *Computers and Structures*, Vol. 83 (21-22), pp. 1792-1803.
- Strepelias, E., Palios, X., Bousias, N. and Fardis, N., 2012, "Pseudodynamic Tests on 4-Storey Nonductile Frames with RC Infilling of The Bay", *SERIES Workshop: Role of Research Infrastructures in Seismic Rehabilitation*, Istanbul, 2012.
- Sugano, S., 1981, "Seismic Strengthening of Existing Reinforced Concrete Buildings in Japan", *Bulletin of the New Zealand National Society for Earthquake Engineering*, Vol. 14(4), pp. 371-378.

- TEC-2007, Ministry of Public Works and Settlement, Turkish Earthquake Code-2007: Specifications For Buildings to Be Built in Seismic Areas, Ankara, Turkey (in Turkish), 2007.
- TS500 Betonarme Yapıların Hesap ve Yapım Kuralları, 2000, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Turk, M., Ersoy, U., Ozcebe, G., 2003, "Seismic Rehabilitation of RC Frames with RC Infill Walls", *Fifth National Conference on Earthquake Engineering*, Istanbul-Turkey, pp. 1-9, 2003.
- Yilmaz C., Aktas M., Kuyuk S., Yaman D., 2014, "Behavior of RC Frames Strengthened with Infill Panel under Dynamic Loading", *Second European Conference on Earthquake Engineering and Seismology*, Istanbul-Turkey, pp.861-866, 2014.
- Yilmaz S., Özen M.A., Yardim Y., 2013, "Tensile behavior of post-installed chemical anchors embedded to low strength concrete", *Construction and Building Materials*, Vol. 47, pp. 861-866.

## LEACHING OF ZINC AND MANGANESE FROM SPENT ZINC-CARBON BATTERIES IN ACETIC ACID SOLUTION

<sup>1</sup>Hasan Ali TANER, <sup>2</sup>Tevfik AGACAYAK, <sup>3</sup>Ali ARAS

<sup>1,2,3</sup>Selcuk University, Department of Mining Engineering, Campus, Selcuklu, Konya, TURKEY  
<sup>1</sup> hasanalitaner@selcuk.edu.tr, <sup>2</sup> tevfik@selcuk.edu.tr, <sup>3</sup> aliaras@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 01.06.2016; Kabul/Accepted in Revised Form: 10.07.2016)

**ABSTRACT:** In this study, extraction of Zn and Mn from spent zinc-carbon batteries in acetic acid solution was studied. Leaching tests were carried out to evaluate the leaching behaviour of Zn and Mn under different conditions. Experimental parameters used were; stirring speed, acetic acid concentration, temperature and particle size. The zinc and manganese extraction were obtained as 83.59% and 52.47%, respectively. The maximum Zn and Mn extraction were obtained in 240 min of leaching time with the following conditions; 600 rpm stirring speed, 2.0 M acetic acid concentration, -53 µm particle size and 60°C leaching temperature.

**Key Words:** Leaching, Zn-C batteries, Zinc, Manganese, Acetic acid.

### Asetik Asit Çözeltisinde Atık Çinko-Karbon Pillerinden Mangan ve Çinkonun Liçi

**ÖZ:** Bu çalışmada, asetik asit içerisinde atık çinko-karbon pillerinden Zn ve Mn'nin ekstraksiyonu çalışılmıştır. Farklı koşullar altında Zn ve Mn çözünme davranışlarını araştırmak için liç testleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan parametreler; karıştırma hızı, asetik asit derişimi, sıcaklık ve tane boyutudur. Çinko ve manganın çözünme verimi sırasıyla %83.59 ve %52.47 olarak bulunmuştur. 600 dev/dk karıştırma hızında, 2 M asetik asit derişiminde, -53 µm tane boyutunda, 60°C liç sıcaklığında ve 240 dakikalık liç süresinde en yüksek Zn ve Mn çözünme verimi elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Liç, Zn-C piller, Çinko, Mangan, Asetik Asit

## INTRODUCTION

Zinc-carbon and alkaline batteries are non-rechargeable batteries and they are discarded after being used up (Rayovac, 1999). Spent batteries cause environmental and health problems (Kierkegaard, 2007). Besides, battery residues are valuable because of containing zinc, manganese and other metals (Bartolozzi, 1990). Therefore, recycling of spent batteries is important for stringent environmental regulations.

Recycling the metals from spent batteries is a growing challenge because portable devices that require such electrical power source play an increasing role in modern life. Only in the European Union more than 230,000 tons of portable batteries are put on the market yearly but only about 30% per year of spent batteries recycled in Europe. In European Union, Belgium collects about 50% of the spent batteries it uses (EPBA, 2013).



Most of countries have already reached the 25% collection target for 2012 in European Union. A total of 25,529 and 26,660 tonnes of alkaline, zinc-carbon and zinc-air batteries were recycled in 2011 and 2012, respectively, by European Battery Recycling Association (EBRA) members (EBRA, 2012).

The spent Zn-C batteries contain zinc, manganese dioxide and also zinc oxide and manganese (III) oxide produced from discharging reaction (Bernardes *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2006; Shin *et al.*, 2009). They are important secondary source of zinc and manganese. A lot of studies were found related with leaching of spent Zn-C battery in the literature (Ferella *et al.*, 2008; Shin *et al.*, 2009; Baba *et al.*, 2009; Sayilgan, 2010; Geęa and Walkowiak, 2011; Kursunoglu and Kaya, 2014; Buzatu *et al.*, 2014). Generally, these studies were carried out using only basic solution, acidic solution (hydrochloric acid, sulphuric acid) or reductive agents with this acid solutions.

In this study, extraction of Zn and Mn from spent zinc-carbon batteries using only acetic acid solution which is environmentally safe and low cost compared to other reactants used in literature was studied. The purpose of the present work is to maximize the extraction yield of both zinc and manganese using acetic acid solution. In addition, it was aimed to determine effect of leaching parameters to extraction of Zn and Mn from spent Zn-C battery powder.

## EXPERIMENTAL

### Sample Preparation

Spent zinc-carbon batteries were collected from Selcuk University battery collection boxes in Turkey. The batteries were manually dismantled. Dismantling products such as plastic films, paper pieces, carbon rod, black paste and metallic materials were separated. The separated products were weighed and mass of each component were given in Table 1. Moisture of black paste was 12.51%, calculated by weight difference after drying at 105°C for 24 hour.

**Table 1.** The weight percentage of spent zinc-carbon battery.

Components	%
Metal cover and bottom	2.53
Plastic	3.33
Paper	4.65
Carbon rod	7.65
Zinc can	11.58
Steel can	13.84
Black paste	56.42

The battery powder was ground using a ball mill and sieved to obtain particle size less than 106  $\mu\text{m}$ . The powder was washed with distilled water in a glass vessel at 60°C. The aim of this washing was the removal of electrolyte in Zn-C batteries. After this process, drying was applied to the powder at 105°C for 24 hour and then the powder was burned for one hour at 600°C in furnace. Sieving was carried out and -106+75, -75+53, -53  $\mu\text{m}$  particle size fractions were produced. Original and washed zinc-manganese content of the powder were given in Table 2.

**Table 2.** Zn and Mn content of spent zinc–carbon battery.

Particle Size ( $\mu\text{m}$ )	Zn (%)	Mn (%)
Original	21.52	34.34
Washed	22.87	35.87
-106+75	24.31	35.25
-75+53	18.72	36.70
-53	20.11	36.46

### Leaching Procedure

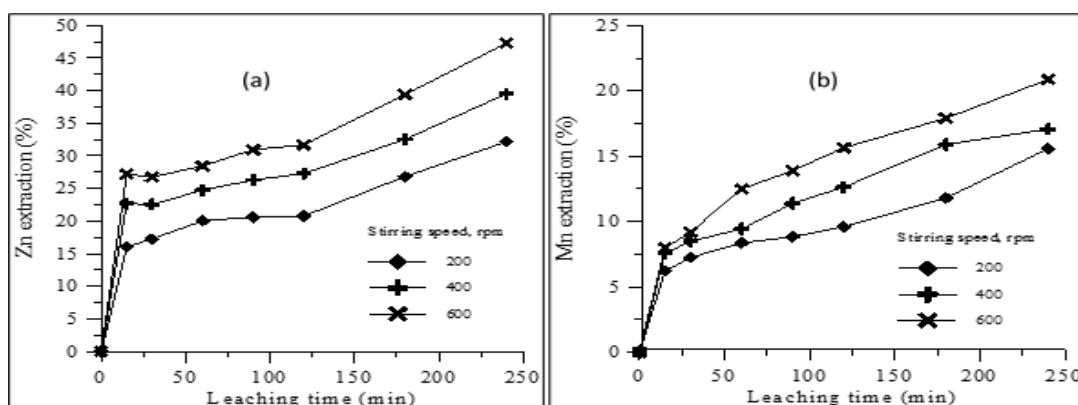
In the leaching process, the powder was fed into a 1000 mL glass vessel including acetic acid solution. A Teflon coated mechanical stirrer and thermostatically controlled water bath were used. The leaching parameters chosen were 200–600 rpm stirring speed, 30–70°C temperature, 1–4 M acetic acid concentration and -106+75, -75+53, -53  $\mu\text{m}$  particle size. One gram of battery powder was used in all experiments. Zinc and manganese ions in the solution were determined using flame atomic absorption spectrophotometer (GBC mark AAS). Distilled water and reagent grade  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Merck) were used to prepare the leaching solutions.

### RESULT AND DISCUSSION

A series of laboratory leaching tests were conducted to define the efficiency of Zn and Mn extraction. Effect of leaching parameters including stirring speed,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  concentration, temperature and particle size on the Zn and Mn extraction from zinc–carbon battery powder was studied.

#### Effect of stirring speed

The effect of stirring speed in the range of 200–600 rpm on the Zn and Mn extraction from the powder of -75+53  $\mu\text{m}$  particle size was investigated in 1.0 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  solution at 60°C. The results presented in Fig. 1 a–b show that the extraction of zinc and manganese are dependent to stirring speed, that is, extraction recoveries increase with increasing stirring speed. Therefore, 600 rpm was selected as optimum operating stirring speed to determine the other parameters.

**Figure 1.** Effect of stirring speed on the recovery of zinc (a) and manganese (b).

### Effect of Acetic Acid Concentration

The effect of acetic acid concentration on the extraction of zinc and manganese was investigated in 1.0 to 4.0 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  solution at stirring speed experiments' conditions. The results given in Figure 2 show that extraction of zinc and manganese are dependent to acetic acid concentration, that is, extraction recoveries increase with increasing acetic acid up to 2.0 M. No clear increase in extraction recoveries was observed at 2.0–4.0 M. Hence 2.0 M was selected as acetic acid concentration for subsequent experiments.

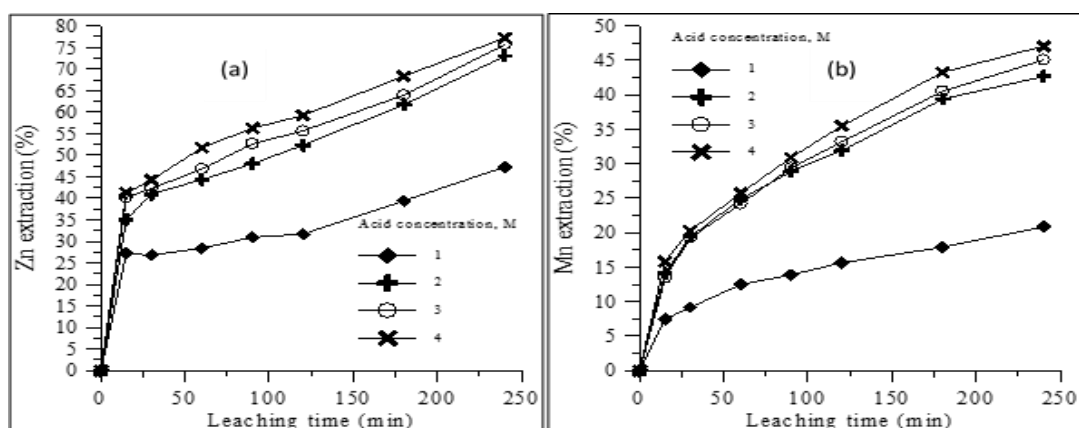


Figure 2. Effect of acetic acid concentration on the recovery of zinc (a) and manganese (b).

### Effect of Temperature

The effect of temperature on the extraction of zinc and manganese was investigated in 2.0 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  solution using 600 rpm stirring speed. The results obtained are given in Figure 3. The extraction recoveries increase with increasing temperature up to 60°C. At temperature above 60°C a decrease was observed in Zn and Mn extraction. It may be caused because of vaporization of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  at higher temperatures. Hence 60°C temperature was selected for subsequent experiments.

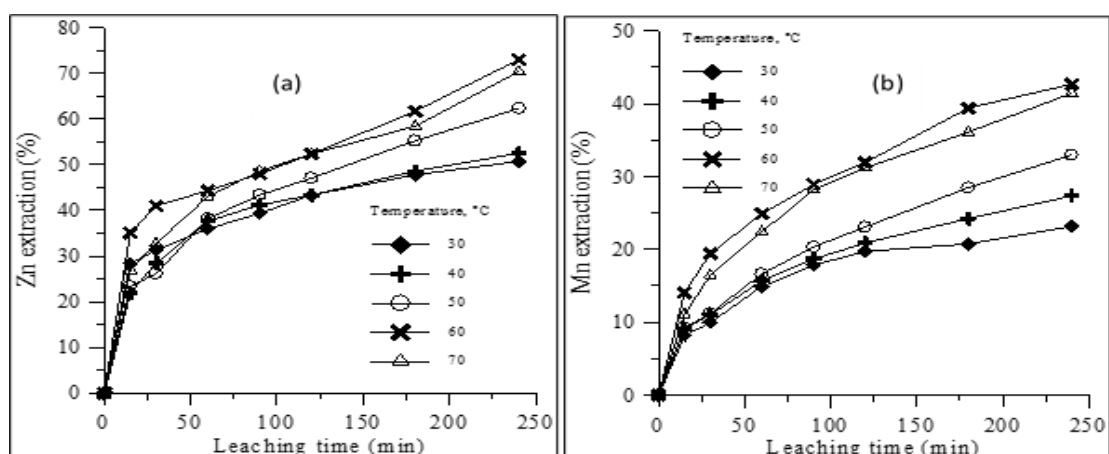


Figure 3. Effect of temperature on the recovery of zinc (a) and manganese (b).

### Effect of Particle Size

The experiments were carried out with three different particle sizes (-106+75, -75+53 and -53  $\mu\text{m}$ ) in 2.0 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  solution at 60°C. The results are shown in Fig. 4. As shown in Fig. 4, the Zn and Mn dissolution percentage increases with decreasing particle size. Zn and Mn extraction percentage reached to 83.59% and 52.47% after 240 minutes of leaching for -53  $\mu\text{m}$  particle size, respectively.

The reason of the higher dissolution percentage of the finer size fraction is due to the higher specific surface area of the ground sample. The higher the specific surface area of the powder is the higher the Zn and Mn extraction.

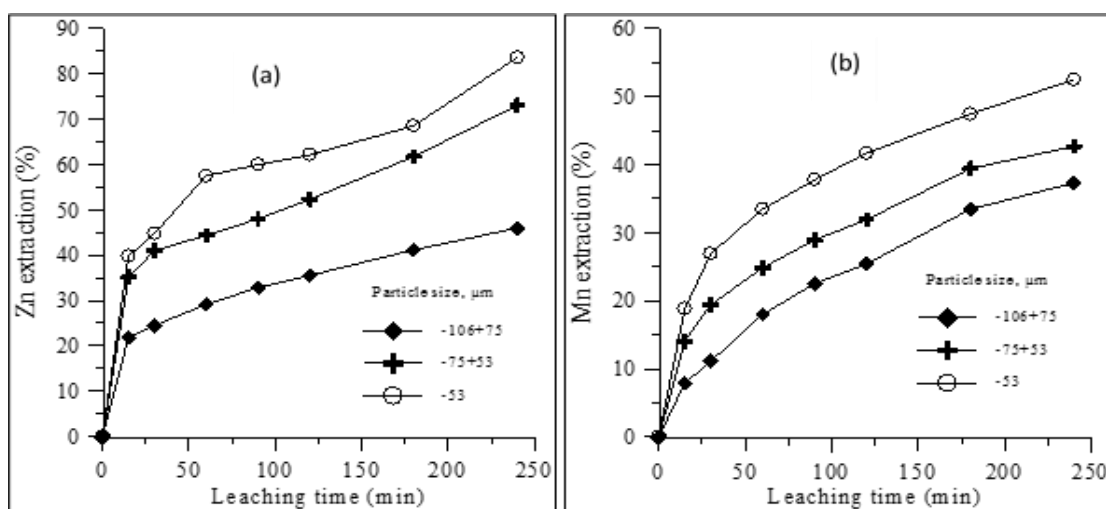


Figure 4. Effect of particle size on the recovery of zinc (a) and manganese (b).

### CONCLUSION

This paper presents leaching of Zn and Mn with acetic acid from spent Zn–C batteries. The following conclusions can be drawn from this study: extraction recoveries of zinc and manganese increase with increasing stirring speed and acetic acid concentration up to 2.0 M. The extraction recoveries increase with increasing temperature up to 60°C. Above 60°C a decrease was observed in zinc and manganese extraction because of vaporization of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  at higher temperatures. Zinc and manganese dissolution percentage increases with decreasing particle size, because of increase in surface area. As a result of this study, the appropriate extraction condition was obtained with 600 rpm stirring speed, 2.0 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  solution, 60°C temperature and -53  $\mu\text{m}$  particle size. With this condition, 83.59% and 52.47% dissolution recoveries were achieved after 240 minutes of leaching for zinc and manganese, respectively.

### REFERENCES

- Baba, A.A., Adekola, A.F., Bale, R.B., 2009, "Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc–carbon batteries", *Journal of Hazardous Mat.*, Vol. 171, pp. 838–844.
- Bartolozzi, M., 1990, "The recovery of metals from spent alkaline–manganese batteries: a review of patent literature", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 4, pp. 233–240.
- Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenorio, J.A.S., 2004, "Recycling of batteries: a review of current processes and technologies", *Journal of Power Sources*, Vol. 130, pp. 291–298.

- Buzatu, M., Saceanu, S., Petrescu, M.I., Ghica, G.V., Buzatu, T., 2014, "Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media", *Journal of Power Sources*, Vol. 247, pp. 612–617.
- EBRA, 2012, "European Battery Recycling Association", <http://www.ebrarecycling.org>, visit date: May 10, 2016.
- EPBA, 2013, [www.epbaeurope.net](http://www.epbaeurope.net) (European Portable Battery Association), visit date: May 10, 2016.
- Ferella, F., De Michelis, I., Veglio, F., 2008, "Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 183, pp. 805–811.
- Gęga, J., Walkowiak, W., 2011, "Leaching of zinc and manganese from used up zinc–carbon batteries using aqueous sulfuric acid solutions", *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, Vol. 46, pp.155–162.
- Kierkegaard, S., 2007, "EU battery directive, charging up the batteries: squeezing more capacity and power into the new EU battery directive", *Computer Law & Security Report*, Vol. 23, pp. 357–364.
- Kursunoglu, S., Kaya, M., 2014, "Dissolution and precipitation of zinc and manganese obtained from spent zinc–carbon and alkaline battery powder", *Physicochem. Prob. Miner. Process.*, Vol. 50(1), pp. 41-55.
- Park, J.T., Kang, J.G., Sohn, J.S., Yang, D.H., Shin, S.M., 2006, "Physical treatment for recycling commercialization of spent household batteries", *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, Vol. 15 (6), pp. 48–55.
- Rayovac, C., 1999, "Material safety data sheet", Available from <http://rayovac.com>.
- Sayilgan, E., 2010, "Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reluctants", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173, pp. 137–143.
- Shin, M. S., Senanayake, G., Sohn, J., Kang, J., Yang, D., Kim, T., 2009, "Separation of zinc from spent zinc–carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide", *Hydrometallurgy*, Vol. 96, pp. 349–353.