

YEŞİL BAYBURT TAŞININ ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI İLE İNCELENMESİ

Hüseyin SERENCAM¹ (ORCID: 0000-0001-8893-8914)*

Metin UÇURUM² (ORCID: 0000-0002-0725-9344)

¹Gıda Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye

²Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye

Geliş / Received: 26.10.2018

Kabul / Accepted: 12.12.2018

ÖZ

Bayburt çevresinde “Bayburt Taşı” olarak tanımlanan tuf türü, bölgede endüstriyel hammadde olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu taşlar; beyaz, yeşil ve sarı olmak üzere üç farklı çeşitten oluşmaktadır. Bilindiği gibi son yıllarda düşük maliyetli ve temin edilmesi kolay doğal hammaddelerin atık suların çeşitli kirleticileri uzaklaştırmada adsorban olarak kullanılması oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Bu kapsamda, yeşil Bayburt taşının adsorban özelliği çok ince bir boyuta ($d_{50}=13,20 \mu\text{m}$) öğütüldükten sonra istatistiksel deney tasarımı yöntemlerinden Taguchi deney tasarımı kullanılarak araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda model ağır metal olarak kobalt (Co) elementi seçilmiştir. Yeşil Bayburt taşının optimum adsorpsiyon parametre değerleri; pH için 7,0, başlangıç metal konsantrasyonu için 250 mg/L ve adsorban miktarı için ise 0,250 g olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda çalışılan adsorbanın Co(II) için adsorpsiyon kapasitesi $q_e=60,16$ (mg/g) olarak hesaplanmış olup bu değer literatürdeki pek çok çalışma ile karşılaştırılabilir nitelikte olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Yeşil Bayburt taşı, Adsorpsiyon, Kobalt, Taguchi deney tasarımı

INVESTIGATION OF THE USE OF GREEN BAYBURT STONES AS ADSORBENT BY STATISTICAL EXPERIMENTAL DESIGN

ABSTRACT

The tuff type, which is defined as Bayburt Stone in Bayburt region, is frequently used as industrial raw material in the region. These stones consist of three different varieties; white, green and yellow. As it is known, in recent years, the use of low-cost and easy-to-supply natural raw materials as adsorbents for removing various pollutants from wastewaters has become a very important issue. In this context, the adsorbent characteristic of green Bayburt stone was investigated by using a Taguchi experiment design which is one of the statistical experimental design methods after milling to very small dimensions ($d_{50}=13.20 \mu\text{m}$). In the experimental studies cobalt (Co) element was selected as a model heavy metal. The optimum adsorption parameter values of green Bayburt stone were determined as 7 for pH, 250 mg/L for initial metal concentration and 0,250 g for adsorbent dose. According to the findings, adsorption capacity of the adsorbent for Co(II) was calculated as $q_e = 60.16$ (mg/g), and this value was found to be comparable with many studies in the literature.

Keywords: Green Bayburt stone, Adsorption, Cobalt, Taguchi experiment design

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 458 211 1153, e-mail/ e-posta: h.serencam@hotmail.com

YEŞİL BAYBURT TAŞININ ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI İLE İNCELENMESİ

1. GİRİŞ

18. yüzyıldan itibaren çeşitli fiziksel ve kimyasal materyaller kullanılarak adsorpsiyon işlemi uygulanmış ve günümüze kadar farklı materyaller geliştirilerek bu işlem özellikle endüstrinin hizmetine sunularak birçok alanda kolaylığa ve yaşam kalitesinin artmasına vesile olmuştur. Adsorbanlar doğal olarak elde edilebildiği gibi laboratuvar ortamında da üretilerek sınıflandırılmıştır. Doğadan doğrudan elde edilebilen ve/veya ön işlemlerden geçirilerek kullanılan adsorbanların çeşitliliği her geçen gün artmaktadır. Son yıllarda Türkiye’de meydana gelen teknolojik ve bilimsel gelişmeler aynı zamanda adsorban üretimi, karakterizasyonu ve kullanımı alanında da kendini göstermiş, bu alanda yeni iş kollarının ortaya çıkmasını sağlamıştır [1]. Bilimsel makaleler, lisansüstü tezler ve araştırma projeleri ile doğada bulunan, çıkarılması ve işlenmesi yüksek maliyet gerektirmeyen mineral ve maden türevleri yaygın olarak çalışılsa da henüz yeterli oranda araştırma literatüre girmemiş ve bu alanda etkin teknolojik ürünler ortaya konulamamıştır. Özellikle sucul ortamdan zehirleyici metallerin uzaklaştırılması konusunda birçok araştırma yapılmasına rağmen bu işlemlerdeki optimizasyon çalışmaları sınırlı sayıdadır [2].

Türkiye’nin özellikle kuzey doğusunda ticari ve endüstriyel kullanımda “Bayburt Taşı” olarak tanımlanan tüfler, yaygın bir kullanıma sahiptir. Doğadan kolay elde edilebilmesi, hafif oluşu, tarihi eser restorasyonu ve cami yapımında kolay işlenebilmesi nedeniyle Bayburt Taşı’nı yapı malzemesi olarak yaygın kullanılan bir ürün haline getirmiştir. Literatürde bu kayaçlarla ilgili bilimsel araştırmalar yeterli değildir. Bayburt ilinin, engebesi az olan alanlarında, krem ve/veya sararmış krem rengi ve yapısal olarak çatlaklar içeren bu tüfler zeolit ve klorit bakımından zengindir [3].

Sucul ortamdan ve özellikle atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasına yönelik farklı yöntemler, bu metallerin canlı organizmalara verdikleri zarar ve zehirleyici etkilerinden dolayı son dönemde artan ilgi ile uygulanmaktadır. Endüstriyel ve teknolojik işlemlerde kullanılan kimyasalların, arıtma işlemleri uygulanmadan doğaya salınmaları ekolojik olarak ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [4–6].

Atom numarası 27 olan kobalt elementi, doğal olarak ⁵⁹Co halinde tek bir izotopu olup 0, 2+ ve 3+ değerlik alır. Kobalt ve inorganik kobalt bileşikleri uçuşu olmayıp atmosfere partikül halinde salınırlar. Bu yolla toprak ve suya karışan kobalt sedimentler tarafından tutulur. Kabul edilebilir seviyelerde kobalt canlılar için önemli olup yüksek konsantrasyonlarda zehirleyici etkilere neden olabilmektedir. Bu nedenle, diğer ağır metallerde olduğu gibi kobaltın da sucul ortamdan ve atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir [2, 7].

Çevresel numunelerdeki kobalt iyonlarının düşük konsantrasyonlarda bulunmasından dolayı bu iyonların tespiti için güvenilir ve hassas tekniklere ihtiyaç vardır. Bu amaç için yaygın bir şekilde İndüktif Eşleşmiş Plazma – Atomik Emisyon Spektrometri (ICP–AES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometri (ICP–MS) teknikleri kullanılmasına rağmen, bu tekniklerde kullanılan cihazların çok pahalı olması, karmaşık sistemler içermesi ve argon gibi pahalı sarf malzemelere gereksinim duymasından dolayı daha ucuz ve kolay kullanılabilen tekniklere yönelik söz konusu olmaktadır. Bu açıdan son yıllarda gelişmekte olan ve yeni bir teknik olan Mikrodalga Plazma –Atomik Emisyon Spektrometri (MP–AES), çeşitli çevresel numunelerde eser ve toksik elementlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılan hızlı, seçici, hassas ve düşük maliyetli bir tekniktir [8, 9].

Son yıllarda, çeşitli uygulamalar ve analizler neticesinde elde edilen verilere istatistiğin uygulanmasıyla daha anlamlı sonuçların türetilmesi ve ilaveten yorucu deney aşamalarının istatistik programlarıyla karmaşık halden daha basite indirgenmesine yönelik çalışmalar hızla artmaktadır. Deney tasarımı 1920’lerde istatistik bilimine büyük katkılar sağlamış olan Sir Ronald Fisher tarafından tarımsal araştırmalar yapılırken geliştirilmiştir. Fisher deney verilerinin analizi olarak Varyans Analizini (ANOVA) yöntemini de geliştirmiştir. Deney tasarımının imalat sektöründe uygulanması oldukça yeni sayılır. İmalat sanayinde deney tasarımı uygulamalarında Genichi Taguchi’nin oldukça büyük katkıları olmuştur. Uygulamada deney tasarımı, önceden belirlenmiş bir deney sistematığına göre, süreç üzerinde etkili olabilecek parametrelerin bir düzen içinde değiştirilerek, deneylerin yapılmasıdır [10]. Bu durumun, gerek proses geliştirmede gerekse mevcut bir prosesin verimini iyileştirmede çok önemli rol oynadığı düşünülmektedir [11, 12].

Bu çalışmada; yeşil Bayburt taşının sulu çözelti ortamından Co(II) iyonlarını bir adsorban olarak uzaklaştırma yeteneği çeşitli analitiksel optimizasyon parametreleriyle test edilmiştir. Bu amaçla, adsorpsiyon olayında birinci dereceden rol oynayan başlangıç çözelti pH’sı, başlangıç Co(II) konsantrasyonu (mg/L) ve adsorban miktarı (g) parametreleri seçilerek uygulamalar neticesinde elde edilen verilere Taguchi deney tasarımı tekniği uygulanmıştır.

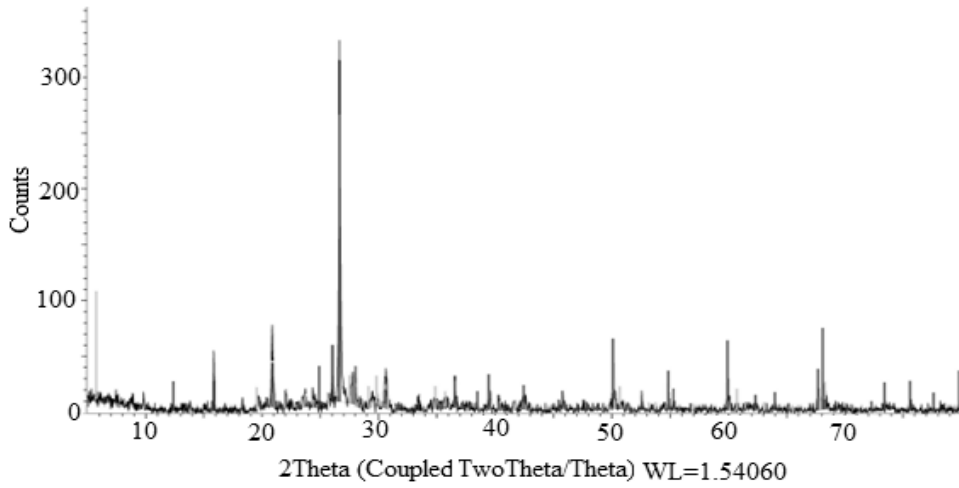
2. MATERYAL VE METOT

Deneyisel çalışmalarda kullanılan yeşil Bayburt taşı Bayburt bölgesinden temin edilmiştir. Numune öncelikle çeneli kırıcı ile -2 mm boyutuna kırıldıktan sonra, 30x30 cm ve yaklaşık 21200 cm³’lük hacime sahip paslanmaz

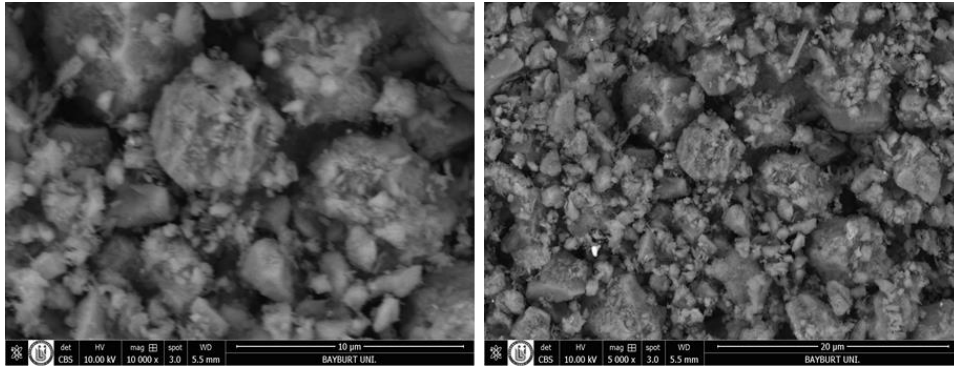
konvansiyonel bilyeli değirmende 1, 2 ve 3 cm paslanmaz çelik bilyeler kullanılarak öğütülmüştür. Öğütülerek adsorpsiyon deneylerinde kullanılan yeşil Bayburt taşının d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri sırası ile 3,05–13,2–41,6 μm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca toplam yüzey alanı ise 792,2 m^2/kg 'dır. Yeşil Bayburt taşının XRF sonuçları ise Tablo 1'de verilmiştir. XRF sonuçları SiO_2 değerinin oldukça yüksek olduğunu ortaya koyarken CaO ve MgO oranlarının ise ihmal edilebilir düzeylerde olduğunu göstermektedir. Üzerinde çalışılan numunenin XRD sonuçlarından ise kuvars ve albitin'in başlıca mineraller olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 1). Öğütülmüş yeşil Bayburt taşının SEM analizi 10 ve 20 μm boyutları için Şekil 2'de, EDS analizinden elde edilen sonuçlar ise Şekil 3'de verilmiştir. Bu analize bakıldığı zaman, Si ve Al elementlerinin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Şekil 4'de yeşil Bayburt taşının fonksiyonel ve yapısal grupları FTIR ile belirlenmiştir.

Tablo 1. Yeşil Bayburt taşının XRF değerleri

Bileşik	%
SiO_2	71,51
Al_2O_3	15,48
Fe_2O_3	2,32
CaO	1,99
MgO	0,82
Diğer	7,88

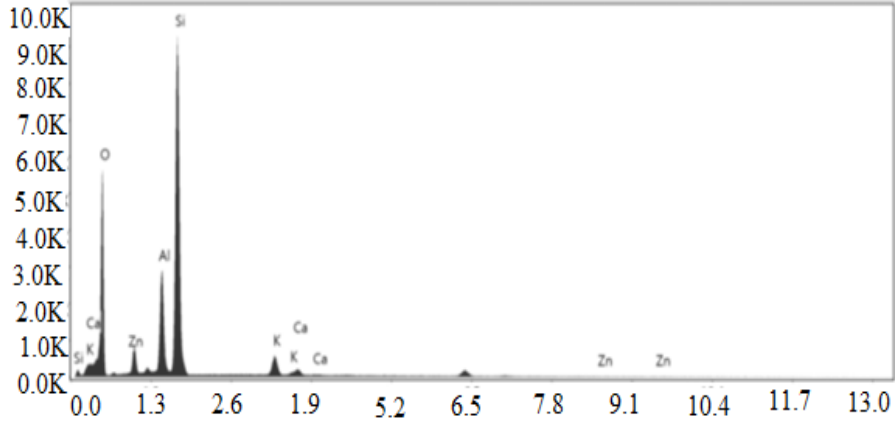


Şekil 1. Yeşil Bayburt taşının XRD sonucu

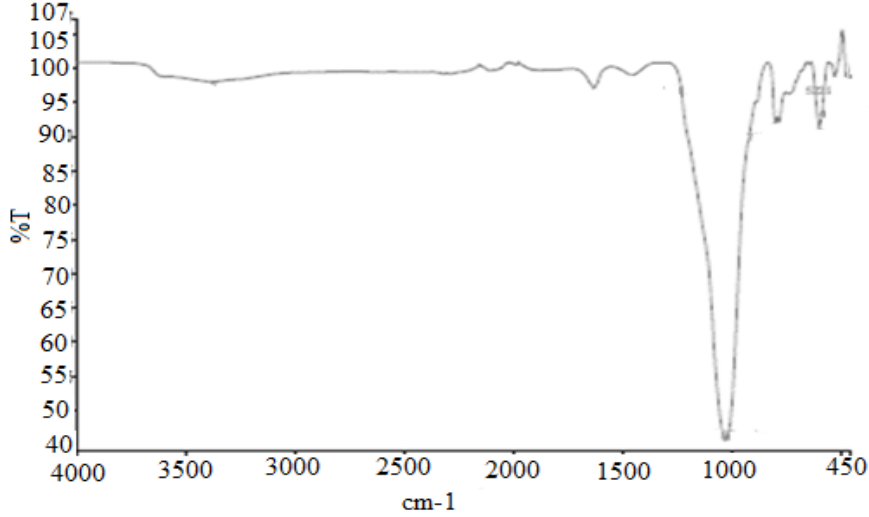


Şekil 2. Yeşil Bayburt taşının SEM görüntüleri

YEŞİL BAYBURT TAŞININ ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI İLE İNCELENMESİ



Şekil 3. Yeşil Bayburt taşının EDS analizi



Şekil 4. Yeşil Bayburt taşının FTIR analizi

Bu çalışmada kullanılan Co(II) stok çözeltisinin hazırlanmasında Merck firmasının üretmiş olduğu saf CoCl_2 bileşiği kullanılmıştır. Kullanılan adsorban öncelikle $105\text{ }^\circ\text{C}$ etüvde 2 saat kurutulmuştur. Deneylerde deiyonize saf su kullanılmıştır. Kobalt iyonu derişimi 1000 mg/L olan stok çözelti hazırlanarak kullanılmıştır. pH ayarları seyreltik HNO_3 ve NaOH çözeltileri ile JENCO marka 6173 model pH metre kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, oda sıcaklığında ISOLAB marka 613.01.001 model manyetik karıştırıcıda 750 devir/dakika'da gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon testlerinde 100 mL metal çözeltisi kullanılmıştır. Ağır metal çözeltilerinin Co(II) iyonu derişimleri Agilent firmasının 4200 model mikrodalga plazma – atomik emisyon spektrometresi (MP–AES) ile belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonunda adsorbanın Co(II) adsorpsiyon kapasitesi (q_e) aşağıda verilen Eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M \times 1000} \quad (1)$$

Burada; q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_0 başlangıç kobalt konsantrasyonu (mg/L), C_e deney sonrasında çözeltide adsorplanmadan kalan kobalt konsantrasyonu (mg/L), V numune hacmi (mL) ve M kullanılan adsorban miktarıdır (g).

2.2. Taguchi Deney Tasarımı

Deneyel çalışmalarda etkin parametrenin farklı seviyeleri arasından en ideal kombinasyonu ortaya koymak için Taguchi yöntemi kullanılabilir. Çalışılan her bir parametrenin her bir seviyesinin kullanıldığı deneyel çalışmalarda çok sayıda deney yapılması gerektiği açıktır. Bu durumlarda, Taguchi deney tasarımı, çok daha az sayıda deneyel çalışma yaparak sonuca ulaşma imkânı sağlayan tasarımlardan bir tanesidir [10,13]. Ortogonal deney deseni kullanımı sadece Taguchi'ye mahsus olmayıp Taguchi, bu kullanımları basitleştirme yoluna gitmiştir. Ortogonal deney desenlerinin kullanılması 1930'lu yıllarda İngiltere'de Fisher tarafından ortaya konulmuştur [10, 14]. Ortogonal deney deseni, dengelenmiş dizi anlamında kullanılmaktadır. Ortogonal deney deseninin en önemli özelliği, çok sayıda faktörün daha az sayıda kullanılması ve faktör seviyelerini eş zamanlı olarak değiştirme olanağını sunmasıdır. Ortogonal deney desenleri çalışılan konunun yapısına ve özelliğine göre 2 kademeli, 3 kademeli, 2 ve 3 kademeli olarak seçilebilmektedir. Ortogonal deney desenlerine tasarım matrisi ifadesi de denilebilmektedir. Genel gösterimi [14];

- d: Toplam deney sayısı,
- a: Faktörlerin düzey sayısı
- k: Faktör sayısı
- L: Ortogonal dizi

Ortogonal deney desenlerinin $L_d(a)^k$ ya da L_d şeklinde ifade edilmesi mümkündür. Genel olarak kullanılan diziler 2 seviyeliler için L_4 , L_8 , L_{16} ve L_{32} şeklinde olurken 3 seviyeliler için L_9 , L_{18} ve L_{27} şeklinde olmaktadır. Dizilerin seçimi genel olarak seviye sayısı ve toplam serbestlik derecesine göre yapılmaktadır. Ortogonal deney deseninin seçiminde parametre gurubunun toplam serbestlik derecesine bakılması gerekmektedir. Parametre gurubunun serbestlik derecesi, tüm faktör ve etkileşimlerinin serbestlik dereceleri toplamına eşittir. Toplam serbestlik derecesi dizilerden hangisine uygun ise o tercih edilir. Toplam serbestlik derecesine 1 eklendiğinde oluşan sayı deney sayısına eşitse uygunluk sağlanır. Toplam serbestlik derecesi deneme sayısından büyük veya eşitse bir üst dizi uygundur [14, 15]. Bu çalışmada kullanılan $L_9 (3^3)$ ortogonal deney planı Matlab'da elde edilmiş olup deney deseni Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. $L_9 (3^3)$ için ortogonal deney deseni

Deney no	Parametreler		
	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

Taguchi yönteminde kalite karakteristiklerinin ölçülmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılan yaklaşım, ölçülmek istenen sinyalin (S) gürültü faktörüne (N) oranıdır, yani S/N'dir. Sinyal değerinden anlaşılması gereken; sistemin verdiği ve ölçülmek istenen gerçek değer, gürültü faktöründen anlaşılması gereken ise, ölçülen değer içerisindeki istenmeyen faktörlerin payıdır. Taguchi'de, kayıp fonksiyonu olarak da adlandırılan ve bununla birlikte gürültü oranı (S/N - Signal/Noise) fonksiyonu olarak da ifade edilebilen üç farklı amaca hizmet eden fonksiyon söz konusudur [16]. S/N oranlarının hesaplanmasında; deneyin karakteristik tipine bağlı olarak "nominal en iyi", "en büyük en iyi" ve "en küçük en iyi" yaklaşımları önem arz etmektedir [17]. Bunlar Eşitlik 2, 3 ve 4'de verilmiştir [14].

YEŞİL BAYBURT TAŞININ ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI İLE İNCELENMESİ

En düşük (küçük) en iyi olduğu durumda:

$$\frac{S}{N} = -10\log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n y_i^2\right) \tag{2}$$

En büyük en iyi olduğu durumda:

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

Nominal en iyi olduğu durumda:

$$\frac{S}{N} = 10\log\left(\frac{\ddot{y}^2}{S^2}\right) \tag{4}$$

$$\ddot{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^n y_i \tag{5}$$

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \left(\sum_{i=1}^n (y_i - \ddot{y})^2\right) \tag{6}$$

Eşitliklerde y_i : performans yanıtı i : gözlem değeri, n : bir denemedeki test sayısı, \ddot{y} : gözlem değerlerinin ortalaması ve S^2 : gözlem değerlerinin varyansını ifade etmektedir.

Taguchi deney tasarımlarında bilindiği üzere varyans analizinden de yararlanılmaktadır. Burada; üzerinde çalışılan ve araştırılan parametrelerin sonucu ne ölçüde etkilediklerini ve her bir parametre için kullanılan seviyelerin de nasıl bir değişikliğe yol açtıklarının açığa çıkartılması hedeflenmektedir. Bunla birlikte elde edilen deney sonuçlarının istatistiksel olarak güvenilirliği de test edilmektedir. Bu amaçla öncelikli olarak toplam karelerin toplamının (SS_T) hesaplanması (Eşitlik 7) gerekmektedir.

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (\eta_i - \eta_m)^2 \tag{7}$$

η_i = adsorpsiyon verimi üzerinden hesaplanan sinyal/gürültü oranı,
 η_m = adsorpsiyon verimi kuvvetleri üzerinden hesaplanan sinyal/gürültü oranlarının ortalaması,
 n = toplam deney sayısı

SS_T değeri, faktörlerin ayrı ayrı her faktörün karelerinin toplamı değerleri (SS_A, SS_B, SS_C, \dots) ile hata payının karelerinin toplamı olan SS_e değerinin toplamından oluşmaktadır. Her faktörün karelerinin toplamı Eşitlik 8 yardımıyla ayrı ayrı hesaplanabilmektedir.

$$SS_A = \sum_{i=1}^{k_A} \left[n_{A_i} * (\eta_{A_i} - \eta_m)^2 \right] \tag{8}$$

k_A = A faktörünün seviye sayısı,
 n_{A_i} = A faktörünün i seviyesindeki deney sayısı,
 η_{A_i} = A faktörünün i seviyesindeki S/N oranı,
 η_m = ortalama S/N oranı)

Taguchi deney tasarımında Varyans analizinden bir sonraki çalışma ise, her bir deney parametresinin deney sonucunu ne ölçüde etkilediğini F-testi kullanılarak ortaya konulmasıdır. F-testinde toplam karelerin toplamındaki her bileşen için karelerin toplamı değeri o faktörün serbestlik derecesine bölünür ve ortalama karelerin toplamı değeri belirlenir. F değeri, ortalama karelerin toplamı değerinin hata değerinin ortalama karelerin toplamına bölünmesi ile bulunur [16]. Taguchi deney tasarımında elde edilen deney sonucunun doğruluğunun test edilmesi imkânı da söz konusudur. Bu amaçla Eşitlik 9 kullanılarak bir hesaplama yoluna

H. SERENCAM, M. UÇURUM

gidilmektedir. Yapılan bu hesaplamada her faktörün optimum seviyesi için bulunan S/N oranı (η_i), tüm deney sonuçlarının ortalaması alınarak elde edilen S/N oranından (η_m) çıkartılarak o faktörün optimum seviyesi ile oluşan değişim hesaplanmış olmaktadır. Daha sonra bu değerlerin ortalama S/N oranı ile toplanması, teorik olarak hesaplanan ve optimum seviyelerin kombinasyonundan beklenen S/N oranını vermektedir [11, 18].

$$\eta_{opt} = \eta_m + \sum_{i=1}^j (\eta_i - \eta_m) \tag{9}$$

Burada; j = kontrol faktörlerinin sayısı, η_{opt} = tahmin edilen optimum S/N oranı, η_m = S/N değerlerinin aritmetik ortalaması, η_i = i sayılı faktörün optimum seviyesinin ortalama S/N oranıdır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

DeneySEL çalışmalarında öncelikle parametreler ve seviyeler belirlenmiştir. Bu maksatla adsorpsiyon çalışmalarında önemli parametrelerden olduğu bilinen pH, başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L) ve adsorbant miktarı (g) yeşil Bayburt taşının adsorban özelliklerinin araştırılmasında kullanılmıştır. Tablo 3’de söz konusu parametreler ve seviyeleri topluca verilmiştir. Bu parametrelerin seviyelerinin etkisinin araştırılmasında ise Tablo 2’de verilen Taguchi deney tasarımı deseni kullanılarak deneySEL çalışmalar yapılmıştır. Deney sonuçlarının S/N çevrilmesinde ise Eşitlik 3’de verilen “en büyük en iyi” yaklaşımı kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve S/N değerleri Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 3. Parametreler ve seviyeleri

Parametre Kodu	Parametre	Birimi	Seviye		
			1	2	3
A	pH	-	3	5	7
B	Başlangıç metal konsantrasyonu	mg/L	100	250	500
C	Adsorbant miktarı	g	0,250	0,500	1,00

Tablo 4. L_9 deney tasarımı ile q_e ve S/N (dB) değerleri

Deney No	Parametreler			q_e (mg/g)	S/N (dB)
	pH	Başlangıç metal konsantrasyonu	Adsorbant miktarı		
1	1	1	1	10,52	20,44
2	1	2	2	20,94	26,42
3	1	3	3	11,95	21,55
4	2	1	2	9,90	19,91
5	2	2	3	12,98	22,26
6	2	3	1	67,64	36,60
7	3	1	3	8,97	19,06
8	3	2	1	60,16	35,59
9	3	3	2	25,76	28,22
Ortalama				25,42	25,56

Parametreler için en iyi değer, o parametrenin çalışılan tüm seviyeleri içerisinde elde edilen en büyük S/N oranına göre tespit edilmiştir. Elde edilen S/N sonuçlarının her bir parametre seviyesi için ortalamaları ise Tablo 5 ve Şekil 5’de verilmiştir. Parametrelerin optimum seviyeleri S/N (dB) bazında pH için üçüncü seviye olan 7’de, başlangıç metal konsantrasyonu için üçüncü seviye olan 500 mg/L’de son parametre olan adsorbant miktarı için ise birinci seviye olan 0,250 g’da elde edildiği görülmektedir. Yani, optimum parametreler için A3B3C1 kodlaması geçerli olmuştur.

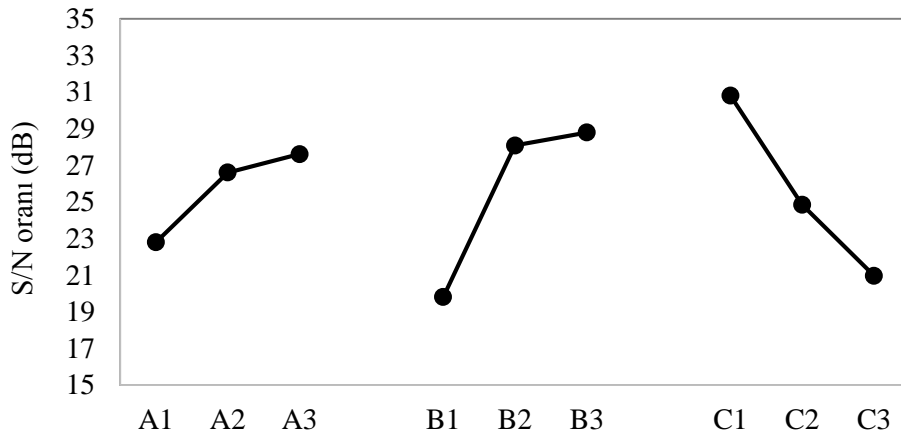
İstatistik bilim dalında varyans analizi (veya ANOVA) elde edilen varyansı farklı bölümlere ayırma yöntemi kullanılarak bir parametrenin başka bir parametre üzerindeki etkisini araştırmaya yarayan bir modelleme yaklaşımıdır [19]. Elde edilen adsorpsiyon deney sonuçlarının istatistiksel olarak güvenilirliğini test etmek ve

YEŞİL BAYBURT TAŞININ ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI İLE İNCELENMESİ

kontrol faktörlerinin q_e değerini ne ölçüde etkilediğini tespit edebilmek için S/N oranlarından faydalanılarak $\alpha=0,05$ anlamlılık seviyesinde varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır [18, 19].

Tablo 5. Parametrelerin S/N (dB) cinsinden seviye etkinlik değerleri

Parametre	Seviye		
	1	2	3
pH	22,80	26,60	27,62
Başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L)	19,80	28,12	28,79
Adsorban miktarı (g)	30,88	24,85	20,96



Adsorpsiyon parametre seviyeleri

Şekil 5. Faktör etkilerinin grafiksel gösterimi

Her bir parametreye ait F_{Hesap} elde edildikten sonra bu parametrelerin etkin olup olmadıkları F tablosu kullanılarak ortaya konulmaktadır. $F_{0,05;2;9}$ değeri ise 4,256 olup bu değerden yüksek olan başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L) ve adsorban miktarı (g) parametrelerinin etkin olduğu görülmektedir (Tablo 6). Bu durumda; optimum parametre seviyeleri olarak A3B2C1 kabul edilmiştir. pH'nın etkinliğinin düşük bir parametre olmasından hareketle süspansiyonun (su+adsorban+kobalt çözeltisi) doğal pH'sının 6-7 aralığında değişmesi sebebi ile optimum pH değeri üçüncü çalışma seviyesi olan 7 en ideal pH seviyesi olarak alınmıştır. Bununla birlikte başlangıç metal konsantrasyonu için ikinci q_e değerinin 28,12 ve 28,72 mg/g olması nedeniyle ikinci seviye, yani B2 en iyi değer olarak görülmüştür. Adsorban miktarı için ise en iyi değerlerin elde edildiği 0,250 g olan C1 seviyesi optimum değer olarak tespit edilmiştir.

Tablo 6. Varyans analizi

	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Ortalama kareler toplamı (varyans)	Faktör etkisi (%)	F_{Hesap}
pH	2	38,82	19,41	10,85	2,06
Başlangıç metal kons. (mg/L)	2	150,49	75,25	41,98	7,99
Adsorban miktarı	2	149,90	74,95	41,91	7,96
Hata	2	18,84	9,42	5,27	
Toplam	8	357,65		100	

Çözeltinin pH'sı, adsorpsiyon prosesinde adsorban üzerinde kontrol işleminin baskın bir parametredir (Rose et. all., 2015). Ancak yapılan bu çalışmada çalışılan pH değerlerinin (3-5-7) Co(II) adsorpsiyon deney sonuçlarına

H. SERENCAM, M. UÇURUM

bakıldığında; etkisinin söz konusu olduğu ancak Varyans analizi sonrası bu etki değerinin %11 civarında kaldığı yani az oranda bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar; Demirbaş [20], Rose ve arkadaşları [21], Prabakaran ve Arivoli [22] ve Öncel [23] gibi bazı araştırmacılar tarafından da ortaya konulduğu anlaşılmaktadır.

Optimum adsorpsiyon şartları olarak kabul edilen A3B2C1 değerleri ve etkin parametreler (başlangıç metal konsantrasyonu ve adsorban miktarı) temel alınarak yapılan doğrulama hesapları; ortalama S/N değeri 25,56 dB, etkin parametreler olan başlangıç metal konsantrasyonunun ikinci seviyesinin S/N değeri olan 28,12 dB ve adsorban miktarının birinci seviyesinin S/N değeri olan 30,84 dB değerlerinden yararlanılmıştır. Hesaplama sonrası elde edilen sonuçlar Tablo 7’de topluca verilmiştir. Burada A3B2C1 şartları daha önce çalışıldığı için (Tablo 2) deney tekrarına gerek olmamıştır.

$$\eta = 25,56 + [(28,12 - 25,56) + (30,84 - 25,55)] = 33,41 \text{ dB elde edilmektedir.}$$

Tablo 7. Doğrulama deney sonuçları

	Hesaplanan	Doğrulama deneyi
Seviye	A3B2C1	A3B2C1
Sonuç	S/N=33,41 (dB) $q_e=56,47$ (mg/gr)	S/N=35,59 (dB) $q_e=60,16$ (mg/gr)

4. SONUÇLAR

Yeşil Bayburt taşının adsorban özelliği istatistiksel deney tasarımı metotlarından en fazla kullanılan Taguchi deney tasarımı kullanılarak araştırılmıştır. Bu kapsamda ANOVA analizi yapılmış ve parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri S/N (dB) bazında değerlendirilmiştir. Buna göre; ortalama S/N (dB) oranlarının en yüksek değerlerinin alınmasıyla elde edilen optimum değerler incelendiğinde; pH’nın üçüncü seviyesi olan A3’ün (7), başlangıç metal konsantrasyonunun yine üçüncü değeri olan B3’ün (500 mg/L) adsorban miktarının ise birinci çalışma değeri olan C1’in (0,250 gr) en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Ancak gerçekleştirilen ANOVA analizleri neticesinde yeşil Bayburt taşı üzerinde Co(II) adsorpsiyonunda çalışılan parametrelerin faktör etkisi (%) bazında başlangıç metal konsantrasyonunun %41,98 ve adsorban miktarının ise %41,91 değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte pH’nın ise kısmi bir etkiye sahip olduğu ve %10,85 değerini almasına rağmen etkisiz bir parametre olduğu yine varyans analizi ile tespit edilmiştir. Elde edilen bu veriler doğrultusunda ortaya konulan parametrelerin optimum seviyeleri (A3B2C1) kullanılarak yapılan hesap ve deney sonrası ise adsorbanın yani yeşil Bayburt taşının Co(II) adsorpsiyon kapasitesi (q_e) bazında birbirine yakın sonuçlar (56,47 ve 60,16 mg/g) verdiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] DEMİR, E., YALÇIN, H., “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 2, 70-79, 2014.
- [2] ŞAHAN, T., YILMAZ, Ş., “Doğal Pomza Minerali ile Co (II) Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu İçin Cevap Yüzey Yönteminin Uygulanması”, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 23(7), 887-892, 2018.
- [3] ARSLAN, M., ASLAN, Z., DOKUZ, A., “Bayburt Tüflerinin Petrografik, Petrokimyasal Ve Petrolojik Özellikleri: Doğu Pontid Güney Zonu’nda Eosen Kalkalkalen Felsik Volkanizması”, Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 20(1), 49-68, 2005.
- [4] BALKAYA, N., CESUR, H., “Fosfojips Kullanılarak Kurşun Giderimi”, Ekoloji Çevre Dergisi, 11(42), 27-29, 2002.
- [5] ŞAHAN, T., Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması Ve Biyosorpsiyon Kosullarının Optimizasyonu, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye, 2008.

YEŞİL BAYBURT TAŞININ ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İSTATİSTİKSEL DENEY TASARIMI İLE İNCELENMESİ

- [6] ÖZCAN, A.S., “Doğal Bentonitin Karakterizasyonu Ve Kurşun (II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği”, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(2), 85-97, 2010.
- [7] ZHUANG, S., WANG, J., “Modified Alginate Beads as Biosensor and Biosorbent for Simultaneous Detection and Removal of Cobalt Ions from Aqueous Solution”, Environmental Progress & Sustainable Energy, 37(1), 260-266, 2018.
- [8] KARLSSON, S., SJÖBERG, V., OGAR, A., “Comparison of MP AES and ICP-MS for Analysis of Principal and Selected Trace Elements in Nitric Acid Digests of Sunflower (*Helianthus annuus*)”, Talanta, 135, 124-132, 2015.
- [9] BARIK, S.P., PRABAHARAN, G., KUMAR, B., “An Innovative Approach to Recover the Metal Values from Spent Lithium-Ion Batteries”, Waste Management, 51, 222-226, 2016.
- [10] AYTAÇ, A., İLİVAN, M., ÖZTÜRK, U., “Taguchi ve Klasik Deneysel Tasarım Yöntemlerinin Karşılaştırılması: İnce film Kaplamaların Aşınma Davranışı”, Electronic Journal of Vocational Colleges, 4(6), 87-96, 2016.
- [11] BAYNAL, K., GENÇEL, İ., “Taguchi Yönteminin Gıda Sektöründe Çok Yanıtlı Problemin Eniyilemesinde Uygulanması”, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 19(1), 107-121, 2015.
- [12] MONTGOMERY, D.C., Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, New York, USA, 1991.
- [13] GÜRAL, G., Gaz Kaynağında Proses Parametrelerinin Optimizasyonu, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 2003.
- [14] HAMZAÇEBİ, C., KUTAY, F., “Taguchi Metodu: Bir Uygulama”, Teknoloji, 6(3-4), 7-17, 2003.
- [15] TAYLAN, D., Taguchi Deneysel Tasarımı Uygulanması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta, Türkiye, 2009.
- [16] SAVAŞKAN, M., TAPTIK, Y., ÜRGEN, M., “Deneysel Tasarım Yöntemi İle Matkap Uçlarında Performans Optimizasyonu”, İTÜ Mühendislik Dergisi, 3, 117-128, 2004.
- [17] MASMIATI, N., SARHAN, A.A., “Optimizing Cutting Parameters in Inclined End Milling for Minimum Surface Residual Stress–Taguchi Approach”, Measurement, 60, 267-275, 2015.
- [18] MEZARCIÖZ, S., OĞULATA, R.T., “Süprem Kumaşlarda Patlama Mukavemeti Değerinin Taguchi Ortogonal Dizayna Göre Optimizasyonu”, Tekstil ve Konfeksiyon, 20(4), 320-328, 2010.
- [19] MEL, M., KARIM, M.I.A., JAMAL, P., SALLEH, M.R.M., ZAKARIA, R.A., 2006, “The Influence of Process Parameters on Lactic Acid Fermentation in Laboratory Scale Fermenter”, Journal of Applied Sciences, 6, 2287-2291, 2006.
- [20] DEMİRBAŞ, E., “Adsorption of Cobalt (II) Ions from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Hazelnut Shells”, Adsorption Science & Technology, 21(10), 951-963, 2003.
- [21] ROSE, E.P., MARUTHAMUTHU, RAJAM, S., DILEEPAN, B., VIGNESH, “Comparative Study of the Adsorption of Cobalt (II) Ions from Aqueous Solution Using Low Cost Adsorbents”, Der Pharma Chemica, 7(3), 46-50, 2015.
- [22] PRABAKARAN, R., ARIVOLI, S., “Removal of Cobalt (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Low Cost Activated Carbon”, International Journal of Science, Engineering and Technology Research, 2(2), 271-283, 2013.
- [23] ÖNCEL, M.S., “Doğal Kil Minerali Beydellit İle Sulu Çözeltilerden Co (II) Adsorpsiyonu”, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16, 617-630, 2016.