

Tekstil Endüstrisindeki Atıksulardan Renk ve KOİ Gideriminin Yanıt Yüzey Yöntemi
ile Eniyilenmesi

Umut Akay

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2013

Optimization of Color and COD Removal from Textile Industry Waste Water Using
Response Surface Methodology

Umut Akay

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Industrial Engineering

September 2013

Tekstil Endüstrisindeki Atıksulardan Renk ve KOİ Gideriminin Yanıt Yüzey Yöntemi ile
Eniyilenmesi

Umut Akay

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Endüstri Mühendisliği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Ezgi Aktar Demirtaş

Eylül 2013

ONAY

Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Umut Akay'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Tekstil Endüstrisindeki Atıksulardan Renk ve KOİ Gideriminin Yanıt Yüzey Yöntemi ile Eniyilenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ezgi Aktar Demirtaş

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Ezgi Aktar Demirtaş

Üye : Prof. Dr. A. Sermet Anagün

Üye : Doç. Dr. Eftade Gaga

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuğba Saraç

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yeliz Aşçı

<p>Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.</p> <p style="text-align: right;">Prof. Dr. Nimetullah BURNAK Enstitü Müdürü</p>

ÖZET

Tekstil endüstrisi ülkemizde son derece önemli bir yer kaplamaktadır. Tekstil ürünlerinin boyanmasının ardından tam olarak arıtılmamış suların çevreye bırakılmasıyla çevreye ciddi zararlar verilebilmektedir. Son yıllarda ülkemizde bu durumun ciddiyetine varılmış, atıksular için renk deşarj standartları oluşturulmuş ve bu standartları sağlayamayan firmalara kapatma cezalarına kadar varan ciddi yaptırımlar uygulanmıştır. Böylelikle, endüstrilerde renk gideriminin önemi ve bu konularda yapılan çalışmalar artmıştır. Yapılan çalışmada, Burazol Blue ED azo boyası bulunan tekstil atıksularından renk ve KOİ giderimi heterojen Fenton süreci ile gerçekleştirilmiştir. En iyi renk ve KOİ giderimini sağlayan işletim koşulları deney tasarımı yöntemleriyle elde edilmiştir. İlk olarak, tam faktöriyel deney planı oluşturularak deneyler bu plana uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan merkez noktalar sayesinde modelin eğriselliği incelenmiş ve modelde eğrisellik etkisinin anlamlı olduğu görülmüştür. Bu sebeple eğrisellik etkisinin görülemeyeceği birinci dereceden bir modelin kullanılmasının doğru olmayacağı düşünülmüş ve ikinci dereceden modellerin kullanılabilirdiği, Yanıt Yüzey Yönteminin (YYY) sık kullanılan bir türü olan Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) deney stratejisinin uygulanmasına karar verilmiştir. Oluşturulan ikinci dereceden model kullanılarak en iyi renk ve KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Sonuç olarak, MKT deney stratejisinin Burazol Blue ED boyasının atıksulardan renk ve KOİ giderim veriminin eniyilenmesi için uygun yöntemlerden biri olduğu söylenebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Deney Tasarımı, Yanıt Yüzey Yöntemi, MKT, Burazol Blue ED, Heterojen Fenton Süreci , Renk ve KOİ Giderimi

SUMMARY

Textile industry has an important place in our country. After dyeing of textiles by releasing untreated wastewaters to environment serious damages can be given to the environment. In recent years, seriousness of this situation is agreed in our country so wastewater discharge standards was established and severe sanctions up to sealing sentences is applied to companies that don't fulfill these standards. Thus, in industries importance of color removal and studies on these issues have increased. In this study, color and COD removal from textile wastewater that has Burazol Blue ED azo dye was carried out with heterogeneous Fenton process. Operating conditions providing the best color and COD removal were obtained from experimental design methods. Curvature effect of the model was tested through center points and it was seen that curvature effect was significant. Therefore, it was thought the use of first-order model that curvature effect can't be seen was not suitable and it was decided to implement Central Composite Design (CCD) which is the commonly used type of the Response Surface methodology (RSM) and where second-order models can be used. With the use of created second-order model optimum color and COD removal results were obtained. Consequently, it can be said that CCD experiment strategy is one of the appropriate method to optimize color and COD removal of the Burazol Blue ED azo dye from wastewaters.

Key Words: Design of Experiments, Response Surface Methodology, Central Composite Design, Burazol Blue ED, Heterogeneous Fenton's Process, Color and COD Removal

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen ve her zaman yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmamı gerçekleştirirken bana yol gösteren, çalışmalarımı gerçekleştirmemde yardımcı olan, her zaman çalışmalarına zaman ayıran ve hoşgörüsünü hiç eksik etmeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Ezgi Aktar Demirtaş'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yapılan tez çalışması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi BAP Komisyonunca değerlendirilerek 201215D13 numarası ile hızlı proje kapsamında desteklenmiştir. Proje Danışmanı hocam Sayın Prof. Dr. A. Sermet Anagün'e, Proje yürütücüsü Sayın Yrd. Doç.Dr. Yeliz Aşçı'ya, proje çalışanları Sayın Doç. Dr. Cansu Filik İşcen ve Doç. Dr. Ezgi Aktar Demirtaş'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün çalışmalarımda hiçbir zaman desteğini eksik etmeyen, her konuda yanımda olan ve bana yardım eden, özellikle deneysel aşamayı gerçekleştirirken hiç bir zaman yalnız bırakmayan biyolog N. Ceyda Yalçınkaya'ya da çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK GİDERİMİ.....	4
2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Gideriminin Önemi.....	4
2.2. Atıksulardan Renk Giderimi için Başlıca Giderim Yöntemleri.....	8
2.2.1. Biyolojik arıtma yöntemleri	8
2.2.2. Fiziksel arıtım yöntemleri	8
2.2.2.1 Adsorpsiyon.....	8
2.2.2.2 Membran filtrasyonu	9
2.2.2.3 İyon değişimi	9
2.2.3. Kimyasal arıtım yöntemleri	10
2.2.3.1 Ozon	10

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.3.2 Kimyasal redüksiyon	10
2.2.3.3 Kimyasal koagülasyon.....	10
2.2.3.4 Elektrokimyasal yöntem	11
2.2.3.5 Fenton süreci	11
3. DENEY TASARIMI VE YANIT YÜZEY YÖNTEMİ.....	15
3.1. Deney Tasarımı	15
3.1.1. Tam faktöriyel tasarım	17
3.1.2. Kesirli Faktöriyel tasarım.....	22
3.2. Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)	24
3.2.1. Optimizasyon	28
3.2.2. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT).....	29
3.2.2.1 Döndürülebilirlik (Rotatability) özelliği.....	32
3.2.2.2 Ortogonalite özelliği.....	33
4. LİTERATÜR TARAMASI	35

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK VE KOİ GİDERİMİNİN YYY İLE EN İYİLENMESİ.....	44
5.1. Çalışmanın Adımları	44
5.2. Deney Tasarımında Kullanılan Faktörler.....	47
5.3. Deney Planının Oluşturulması	48
5.4. Deneylerin Gerçekleştirilmesi.....	49
5.4.1. Burazol Blue ED boyasının özellikleri	50
5.4.2. Katalizörün hazırlanması	50
5.4.3. Heterojen Fenton deneylerinin gerçekleştirilmesi	51
5.4.4. KOİ ölçümlerinin gerçekleştirilmesi.....	54
5.4.5. Çalışmada kullanılan cihazlar	54
5.5. 2 ⁴ Tam Faktöriyel Deneme Düzeninde Renk Giderimi için ANOVA ve Regresyon Analizi.....	55
5.6. 2 ⁴ Tam Faktöriyel Deneme Düzeninde KOİ Giderimi için ANOVA ve Regresyon Analizi.....	59
5.7. Merkezi Kompozit Tasarıma (MKT) Geçiş.....	59
5.7.1. Merkezi Kompozit Tasarım için hazırlanan deney planı	64
5.7.2. Renk giderimi yanıtı için model seçimi	65

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.7.3. Renk giderimi yanıtı için ANOVA ve regresyon analizi	65
5.7.3. KOİ giderimi yanıtı için model seçimi	72
5.7.4. KOİ giderimi yanıtı için ANOVA ve regresyon analizi	73
5.7.5. Renk giderimi ve KOİ giderimi yanıt değişkenlerinin eşzamanlı olarak eniyilenmesi	81
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	84
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. 2^2 tasarım	17
3.2. 2^3 tasarım	18
3.3a. Yanıt yüzey grafiği.....	27
3.3b. Kontur grafiği.....	27
3.4. 2^2 MKT deneme düzeni.....	31
3.5. 2^3 MKT deneme düzeni.....	32
5.1. Ön deneme grafiği	45
5.2. Ön deneme grafiği	45
5.3. Ön deneme grafiği	46
5.4. Ön deneme grafiği	46
5.5. Burazol Blue ED boyasının kimyasal yapısı.....	50
5.6. Burazol Blue ED boyası için absorbansın boyarmadde konsantrasyonun bağlı değişimi (Kalibrasyon doğrusu	52
5.7a. Deney sistemi başlangıç durumu.....	53
5.7b. Deney Sistemi son Durum	53
5.8. Renk giderimi yanıtı için standartlaştırılmış içsel artıklar grafiği.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.9. Renk giderimi yanıtı için Box-Cox grafiği	58
5.10. KOİ giderimi yanıtı için standartlaştırılmış içsel artıklar grafiği	61
5.11. KOİ giderimi yanıtı için Box-Cox grafiği.....	62
5.12. 2 ³ MKT GÖSTERİMİ	63
5.13. A: PH faktörünün renk yanıtına etkisi.....	68
5.14. B: Katalizör miktarı renk faktörünün yanıtına etkisi	69
5.15. C: Karıştırma hızı faktörünün renk yanıtına etkisi.....	70
5.16. D: Süre faktörünün renk yanıtına etkisi	71
5.17. A *D etkileşiminin renk yanıtına etkisi.....	72
5.18. A: pH faktörünün KOİ yanıtına etkisi.....	76
5.19. B: Katalizör miktarı faktörünün KOİ yanıtına etkisi	77
5.20. C: Karıştırma hızı faktörünün KOİ yanıtına etkisi.....	78
5.21. D: Süre faktörünün KOİ yanıtına etkisi	79
5.22. AB etkileşiminin KOİ yanıtına etkisi.....	80
5.23. AC etkileşiminin KOİ yanıtına etkisi.....	81
5.24. İstenirlik değeri için yüzey grafiği (pH ve katalizör miktarı)	82
5.25. İstenirlik değeri için yüzey grafiği (pH ve süre)	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı sanayi tesisleri atıksuları için renk parametresi alıcı ortam deşarj sınır değerleri.....	5
3.1. VARAN tablosu	20
3.2. MKT eksen noktaları.....	30
3.3. 2 faktörlü MKT deneme düzeni	30
5.1. Deney tasarımında kullanılan faktörler ve düzeyleri	48
5.2. Deney planı ve yanıt değerleri	49
5.3. Renk giderimi için varyans analizi tablosu	56
5.4. Renk giderimi yanıtı için modelin R^2 değerleri.....	56
5.5. KOİ giderimi yanıtı için varyans analizi tablosu.....	59
5.6. KOİ giderimi yanıtı için modelin R^2 değerleri	60
5.7. MKT için deney planı	64
5.8. Renk giderimi yanıt değişkeni için model seçimi	65
5.9. Renk giderimi yanıt değişkeni için varyans analizi tablosu.....	66
5.10. Renk giderimi yanıt değişkeni modeli R^2 değerleri.....	67
5.11. KOİ giderimi yanıtı için model seçimi.....	73
5.12. KOİ giderimi yanıt değişkeni için varyans analizi tablosu	74

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.13. KOİ giderimi yanıt değişkeni için R^2 değerleri	75
5.14. İki yanıtın birlikte yerel en iyi çözüm sonuçları	82
5.15. Yanıtlar için oluşturulan tahmin aralıkları	83

1. GİRİŞ

Deney tasarımı, son yıllarda bir çok farklı alanda ve çalışmada kullanılan son derece yaygın, kullanımı ve uygulanabilirliği kolay bir yöntemdir. Deney tasarımının temel amacı, bir veya daha fazla bağımlı değişkene etki eden kontrol edilebilir faktörlerin ve onların etkileşim etkilerinin belirlenerek ilgilenilen bağımlı değişkeni istenilen amaç doğrultusunda iyileştirecek faktör değerlerinin belirlenmesidir. Bu yöntem yeni ürün tasarımı, imalat süreçlerinin geliştirilmesi ve süreç iyileştirmesi gibi bir çok alanda kullanılabilir. Deney tasarımının, pazarlama, servis işlemleri vb. gibi imalat içermeyen kullanım alanları da bulunmaktadır.

Deney tasarımı özellikle, maliyetlerin yüksek ve işlem sürelerinin uzun olduğu süreçlerde en kısa sürede ve en düşük maliyette oldukça etkin çözümler sağlamaktadır. Deney tasarımı yönteminin tam faktöriyel, kesirli faktöriyel ve Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) - (Response Surface Methodology-RSM) kapsamında olan Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) - (Central Composite Design - CCD), Box-Behnken, Karışım Tasarımı gibi farklı türleri bulunmaktadır. Oluşturulacak olan deney sistemindeki deney sayısı, incelenmek istenen etki türleri (doğrusal, karesel vb.) gibi etkenler dikkate alınarak verileri açıklamak için kullanılacak en uygun modelin seçilmesine dikkat edilmelidir.

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında tekstil endüstrisi atıksularında bulunabilen reaktif Burazol Blue ED boyasının renk ve KOİ giderimi Fe(III)/sepiolit katalizörü kullanılarak fenton süreci ile gerçekleştirilmiş, deney tasarımı ve YYY'nin çok sık kullanılan bir türü olan MKT (CCD) ile de heterojen Fenton süreci eniyelenmiştir.

Tekstil endüstrisi ülkemizde son derece önemli bir sektördür. Tekstil ürünlerinin boyanmasının ardından tam olarak arıtılmamış suların çevreye bırakılmasıyla çevreye ciddi zararlar verilebilmektedir. Son yıllarda ülkemizde bu durumun ciddiyetine varılmış ve atıksular için renk deşarj standartları oluşturulmuş, bu standartları

sağlayamayan firmalara kapatma cezalarına kadar varan ciddi yaptırımlar uygulanmıştır. Böylelikle, endüstrilerde renk gideriminin önemi ve bu konularda yapılan çalışmalar artmıştır.

Yapılan birçok çalışmada renk ve KOİ gideriminde etkili parametre ve düzeylerinin belirlenmesinde klasik deneme yanılma yöntemlerinden farklı olarak DT ve YYY kullanılmaktadır. YYY, deneylerin tasarlanmasında, model geliştirmede ve birçok bağımsız değişkenin etkisinin araştırılmasında yararlanılan matematiksel ve istatistiksel teknikler bütünüdür (Li and Fu, 2005). YYY bir grup kontrol edilebilir deneysel faktör ile gözlenen sonuçlar arasında var olan ilişkinin modellenmesinde kullanılır (Buruk, 2012). Yanıt yüzeyleri, bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişkiyi göstermek üzere grafiksel görsellik sunar. Yeni süreçlerin geliştirilmesinde, performansın en iyilenmesinde ya da bir ürünün tasarımında kullanılabilen YYY en iyi çalışma koşullarının belirlenmesini amaçlar (Myers and Montgomery, 2002).

Çalışmada, sulardan renk ve KOİ giderimi gerçekleştirilirken ileri oksidasyon süreçlerinden biri olan Fenton süreci kullanılmıştır. Fenton süreci, bir çok kimyasal maddeyi okside edilebilen hidroksil radikalleri ürettiği için mevcut en iyi ileri oksidasyon yöntemlerinden birisidir. Çalışmada izleyen bölümlerinde değinilecek olan sebeplerden dolayı homojen fenton süreci yerine heterojen fenton süreci kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminin önemi ve başlıca giderim yöntemleri hakkında genel bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde, kimyasal giderim yöntemlerinden biri olan ve çalışmada kullanılan Fenton süreci daha detaylı olarak tartışılmıştır. Dördüncü bölümde, deney tasarımı ve YYY hakkında genel bilgiler verilerek çalışmada kullanılan tasarım tipleri tartışılmıştır. Beşinci bölümde atıksulardan renk ve KOİ gideriminin deney tasarımı ile eniyilendiği çalışmalar incelenerek konu ile ilgili literatür taraması gerçekleştirilmiştir. Altıncı bölümde ilk olarak Fenton deneylerinin nasıl gerçekleştirildiği anlatılmıştır. Daha sonra, her iki yanıt için de 2^4 tam faktöriyel deneme düzeninde oluşturulan deney planı ve bu plan doğrultusunda elde edilen giderim verimleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar için gerçekleştirilen varyans ve regresyon analizi sonucunda eğrisellik etkisinin anlamlı

olduğu görülmüş ve birinci dereceden bir modelin kullanılmasının doğru olmayacağı anlaşılmıştır. Bölümün izleyen kısımlarında eğrisellik etkisinin incelenebildiği modellerin kullanıldığı MKT'ye nasıl geçildiği ve MKT kullanılarak gerçekleştirilen analizlere yer verilmiştir. Bölüm sonunda da her iki yanıt değişkeni birlikte eniyilenecek en yüksek giderim verimini veren parametre değerleri elde edilmiştir. Yedinci bölümde ise gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarına yer verilerek çalışma genel hatlarıyla değerlendirilmiştir. İleride yapılabilcek olası çalışmalara değinilmiş ve çeşitli önerilerde bulunularak çalışma sonlandırılmıştır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK GİDERİMİ

Bu bölümde tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminin önemi, başlıca renk giderim yöntemleri ve bu çalışmada kullanılan Fenton süreci hakkında genel bilgilere yer verilmiştir.

2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Gideriminin Önemi

Önceki bölümlerde ifade edildiği gibi tekstil endüstrisi ülkemizde geniş bir yer tutan ve oldukça önemli bir endüstridir. Tekstil endüstrisi ülke ihracatında önemli bir yere sahiptir, bu yüzden ülke ekonomisi için de önemli bir endüstridir. Bu endüstride kullanılan kimyasal madde, yağ, gres, deterjan, sabun vb. sebebiyle imalat sonucu oluşan atıksuların kirlilik oranları son derece yüksektir. Ek olarak, kumaş boyama işleminde kullanılan çeşitli boyalar bu oluşan tekstil atıksularının arıtımını zorlaştırmaktadır. Organik ve inorganik kimyasal maddeler ve boya içeren bu atıksuların kansorejen ve toksik etkileri çevre ve bu çevrede yaşayan tüm organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmakta ve ekolojik dengeyi bozmaktadır. Atıksularda bulunan çeşitli boyalar absorblanarak suya gelen güneş ışığını geri yansıtmakta ve bunun sonucunda sulara yaşayan bakterilerin büyümesine engel olmakta dolayısıyla sulara ve sulara yaşayan canlılara ciddi zararlar vermektedir.

Son yıllarda dünya genelinde artan çevre problemleri sebebiyle çevredeki suların önemi git gide artmaktadır. Hatta gelecek yıllarda suların öneminin gittikçe artacağı ve ciddi su sıkıntılarının meydana gelebileceği tahmin edilmektedir. Bu sebeplerden dolayı suların korunması ve arıtımı ile ilgili çalışmalar giderek önem kazanmaktadır.

Ülkemizde de son yıllarda endüstri atıksularının arıtımının önemi anlaşılmış ve çeşitli endüstriler için uyulmadığında ciddi yaptırımlar uygulanan deşarj standartları belirlenmiştir. Bazı endüstriler için belirlenen atıksuda renk parametresi deşarj standartları sınır değerleri Çizelge 2.1 'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 2.1 Bazı sanayi tesisleri atıksuları için renk parametresi alıcı ortam deşarj sınır değerleri (<http://www.mnecevre.com/endustriyel-atiksular>)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Renk	(Pt-Co)	280	260
Kimyasal oksijen ihtiyacı (koi)	(mg/L)	180	120

Ülkemizde bu konuda alınan önlemler ve hayata geçirilen uygulamalardan sonra atıksu alıcı ortama deşarj standartlarında renk parametresini uygulayacak sektörler aşığıdaki gibidir (<http://www.mnecevre.com/endustriyel-atiksular>).

1. Gıda Sanayi sektöründe;

- Maya üretimi yapan,
- Zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafınasyonu yapan
- Mezbahalar ve entegre et tesisleri
- Hayvan kesimi yapan ve yan ürünlerini işleyen,

2. İçki Sanayi sektöründe;

- Alkolsüz içkiler meşrubat üretimi yapan,
- Alkol, alkollü içki üretimi yapan,
- Malt üretimi ve bira imali yapan,
- Melastan alkol üretimi yapan,

3. Maden Sanayi sektöründe;

- Kadmiyum metali, demir ve demir dışı metal cevherleri ve endüstrisi, çinko madenciliği, kurşun ve çinkonun rafinize edildiği, kalsiyum, florür, grafit ve benzerlerin hazırlandığı,
- Çimento, taş kırma, karo, plaka imalatı, mermer işleme yapan ve toprak sanayiler,

4. Tekstil Sanayi sektöründe;

- Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye yapan,
- Dokunmuş kumaş terbiyesi yapan,
- Pamuklu tekstil üretimi yapan,
- Yün yıkama, terbiye ve dokuma yapan,
- Örgü kumaş terbiyesi yapan,
- Halı terbiyesi yapan,
- Sentetik tekstil terbiyesi yapan,

5. Petrol Sanayi sektöründe;

- Hidrokarbon üretimi yapan,

6. Deri Sanayi sektöründe deri ve deri mamulleri üretimi yapan,

7. Selüloz, Kâğıt, Karton vb. Sanayi sektöründe:

- Yarı selüloz üretimi yapan,
- Hurda kâğıt, saman ve kâğıttan ağartılmamış selüloz üretimi yapan,
- Ağartılmış selüloz üretimi yapan,
- Saf selüloz üretimi yapan,
- Nişasta katkılı kâğıt üretimi yapan,
- Nişasta katkısız kâğıt üretimi yapan,
- Yüzey kaplamalı, dolgulu kâğıt üretimi yapan,

- %5'ten fazla odun lifleri ihtiva eden ancak kırpıntı kâğıt yüzdesi yüksek olmayan kâğıt üretimi yapan
 - Kırpıntı kâğıttan imal edilen kâğıt üretimi yapan,
 - Parşömen kâğıt üretimi yapan,
8. Kimya Sanayi Sektöründe;
- Boya üretimi yapan,
 - Boya, boya hammadde ve yardımcı madde üretimi yapan,
 - Petro kimya ve hidrokarbon üretimi yapan,
9. Metal Sanayi Sektöründe
- Metal renklendirme yapan,
 - Laklama ve boyama yapan,
10. Taşıt Fabrikalarında;
- Otomobil, kamyon, traktör, minibüs, bisiklet, motosiklet ve benzeri taşıt aracı üretimi yapan,
11. Katı Atık Değerlendirme ve Bertarafı yapan,
12. Biodizel tesisleri,
13. Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektör Belirlemesi Yapılmayan Diğer Sanayiler.

Listede görüldüğü gibi imalatı sonucu atıksu oluşan bir çok endüstri için deşarj standartlarının uygulandığı görülmektedir. Bu tür uygulamalarla doğadaki sular ve dolayısıyla çevre korunmaya çalışılmaktadır. Bu standartlara uymayan işletmelere ilk önce uyarı ve para cezası verilmekte, belirlenen süre içinde deşarj standartları sağlanmaz ise iki katı para ve kapatma cezası uygulanmaktadır.

2.2. Atıksulardan Renk Giderimi için Başlıca Giderim Yöntemleri

Tekstil atıksularının arıtılmasında çeşitli arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler fiziksel, kimyasal veya biyolojik olabilmektedir. Bu bölümde çeşitli giderim yöntemleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

2.2.1. Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir (Kocaer ve Alkan, 2002). Bu alanda en yaygın olarak kullanılan yöntem aktif çamur yöntemidir. Bu yöntemin atıksulardan renk gideriminde yetersiz kaldığı görülmüştür. Fakat, son yıllarda mikroorganizmalar ve biyoteknolojik yöntemler kullanılarak bu alanda da ilerlemeler kaydedilmiştir. Aerobik ve anaerobik bakterilerin kullanımıyla atıksulardan renk giderimi konusunda çalışmalar daha da hız kazanmıştır. Anaerobik bakteriler ile azo boyaların çift azo bağının kırılarak aerobik bakteriler ile oluşan yan ürünler zararsız hale getirilmektedir. Bu yöntem kullanılarak geliştirilmiş aerobik biofilm sistemler tekstil atıksularının arıtımında kanıtlanmış bir yöntemdir. Fakat bu yöntemde karşılaşılan bir sorun yüksek kirliliğe sahip atıksularda kullanılan mikroorganizmaların yaşatılmasının zor olmasıdır. Bu gibi durumlarda düşük maliyetli kimyasal giderim yöntemleri ön arıtım işlemi olarak biyolojik arıtım yöntemleri ile birlikte kullanılabilir (Ekizoğlu, 2008).

2.2.2. Fiziksel arıtım yöntemleri

Atık suların arıtımında kullanılan çeşitli fiziksel yöntemlerde mevcuttur. Bu alt bölümde başlıca fiziksel arıtım yöntemlerine değinilmiştir.

2.2.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin bir başka yüzey üzerinde moleküler ya da atomik bir film oluşturarak tutunmasıdır (Ekizoğlu, 2008). Sıvı ve gaz kirleticilerin gideriminde kullanılabilen bir yöntemdir. Adsorpsiyon süreci, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın

yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziksel ve kimyasal faktörün etkisi altındadır (Kocaer ve alkan, 2002). Geleneksel adsorpsiyon yöntemleri genel olarak ucuz bir yöntemdir fakat yapılan çalışmalarda çeşitli kimyasal süreçlerin daha etkin ve düşük maliyetli olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Bu yöntem bazı boyaların gideriminde etkili olsa da reaktif, direkt ve pigment boyaların gideriminde etkili değildir. Ek olarak, bazı durumlarda aktif karbonun fazla kullanılması gerekebilmektedir. Aktif karbon maddesinin fiyatının yüksek olması bu sürecin maliyetinin yükselmesine neden olmaktadır.

2.2.2.2. Membran filtrasyonu

Membran, selüloz asetat ya da polyamide malzemedan yapılmış seçici geçirgen özellikte bariyerlerdir. Çözelti içindeki maddeler, osmotik basınç, elektriksel itimçekim kuvveti gibi bir itici güç sayesinde membran yüzeyine itilir. Bu maddelerin bazıları membrandan geçebilirken diğerleri çözelti içinde kalırlar, bu sayede ayırma işlemi gerçekleşmiş olur (Ekizoğlu, 2008). Membran süreçlerle ile atıksulardan renk giderilebilmektedir. Bu yöntemin diğer yöntemlerden üstün yönü sıcaklığa, beklenmedik kimyasal çevreye ve mikrobiyel aktiviteye karşı dayanıklı olmasıdır. Sistemin dezavantajları ise, arıtım işleminden sonra kalan konsantre atıkların giderilmesinde sorun yaşanması, yüksek sermaye gereksinimi, membranların tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliğidir.

2.2.2.3. İyon değişimi

İyon değişimi yöntemi henüz yeterince yaygın değildir. Çünkü yapılan çalışmalarla bu yöntem ile renk giderimi işlemi uygulanabilen boya çeşidinin azdır. Bu durum da iyon değişimi yöntemi için bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doyunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem

katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir (Kocaer ve Alkan, 2002). Yöntemin diğeri bir dezavantajı da maliyetinin diğeri yöntemlere göre yüksek olmasıdır.

2.2.3 Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Bu bölümde atıksu arıtımında kullanılan çeşitli kimyasal yöntemler hakkında genel bilgiler verilecektir. Atıksu arıtımında en çok kullanılan yöntemlerinden biri olan ve bu çalışmada kullanılan Fenton sürecine ayrı bir bölümde daha detaylı olarak yer verilecektir.

2.2.3.1. Ozon

Ozon (O_3) havadaki serbest oksijenden üretilen bir oksijen allotropudur. Kararsız bir moleküldür ve bu sebeple kullanım anında üretilmesi gerekir. Ozonun suda çözünme miktarı ve kararlılığı sıcaklığa, pH'a ve basınca bağlıdır. Ozon kullanarak renk giderimi işlemi ile bazı boyalarda yüksek giderim elde edilmekte ancak bazı tür boyalarda ise renk giderimi düşük olmaktadır. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükünü azaltmaktadır (Ekizoğlu, 2008). Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğeri kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır (Kocaer ve alkan, 2002).

2.2.3.2. Kimyasal redüksiyon

Kimyasal indirgenme genelde tekstil atıksularının arıtımı için kullanılan yöntemlerden biridir. Örneğin, azo boyar maddelerin yapısında bulunan çift azo bağlarını parçalayarak atıksulardan biyolojik olarak giderilmelerini kolaylaştırmaktadır. Bu yöntemde en sık kullanılan kimyasal sodyum hiposülfittir. Aynı şekilde bu amaçla

kullanılan diğerk kimyasallar da formamidin, sülfürik asit, sodyum borhidit, sodyum formaldehit sulfooksalat ve kalay (II) klorit sayılabilir (Demirci, 2007).

2.2.3.3. Kimyasal koagölasyon

Kendi kendine çökelemeyen ve atıksu içinde kolloidal olarak asılı halde bulunan maddeler, koagölant adı verilen çöktürücü kimyasallar ile elektrik yükleri nötralize edilerek topaklaştırılarak çöktürülürler. Bu işleme kimyasal koagölasyon adı verilir (Ekizoğlu, 2008). Koagölant madde ile elektriksel stabilizasyonu sağlanır. Süreçte ilk önce kolloidal taneciklerin elektriksel dengesi bozular. Daha sonra flokülasyon işlemi ile kararsız hale gelmiş kolloidal tanecikleri bir araya getirilerek çökelebilecek hale getirilir. Bu sayede atıksuların bulanıklık ve KOİ değerleri azaltılabilmektedir. Bu yöntemde bazı diğerk yöntemler gibi belirli boyalar üzerinde etkilidir. Yüksek renk giderimi elde edilebilmesi için yüksek miktarda koagölant kullanımı gerekebilmektedir. Bu durum da maliyetlerin artmasına neden olmaktadır.

2.2.3.4. Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'larda geliştirilmiş yeni sayılabilecek bir yöntemdir. Elektro kimyasal reaktör, anot, katot, iletken elektrolit ve güç kaynağı kullanılarak elektrokimyasal bir reaksiyon oluşturulur. Bu reaksiyonda yük elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzde transfer olur. Düşük kimyasal kullanımı, çamur oluşmaması gibi avantajlara sahiptir. Fakat elektrik düzeyi belirli bir seviyenin üzerine çıktığında renk gideriminde doğrudan bir azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı sürecin dezavantajlarından biridir. (Kocaer ve alkan, 2002) bu yöntemin elektrik maliyetinin diğerk yöntemlerdeki kimyasal maliyeti ile kıyaslanabilir seviyede olduğunu belirtmiştir.

2.2.3.5. Fenton süreci

Fenton süreci bir ileri oksidasyon yöntemidir. Düşük maliyeti, uygulama kolaylığı ve kullanılan maddelerin kolay bulunabilir olması gibi nedenlerden dolayı

çeşitli bir çok alanda sık olarak kullanılan bir yöntemdir. Homojen , heterojen, foto ve elektro fenton olmak üzere çeşitli fenton süreci yöntemleri bulunmaktadır.

Azo boyaların ve reaktif boyaların kompleks moleküler yapıları onları biyolojik hatta kimyasal bozunuma karşı dirençli yapmaktadır. Azo ve reaktif boyaların bu kompleks yapıları, bu boyaların sudan giderilmesinde kullanılan sıradan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemlerini etkisiz ve maliyetli yapmaktadır (Hameed and Lee, 2009). Son yıllarda, ozon, titanyum dioksit (TiO_2), ultraviyole (UV) ve Fenton ayırıcı (H_2O_2 ve demir iyonu) kullanan ileri oksidasyon süreçleri biyolojik olarak daha az giderebilen atıksular için etkin bir ön işlem süreci olarak dikkat çekmektedir.

Tekstil atıksularının biyolojik olarak giderilmesinde zorlanılmasının sebebi atıksularının ortam pH'larının yüksek olması ve suların kimyasal açıdan dengesizliği gibi nedenlerden dolayı arıtımı gerçekleştirecek bakterilerin yaşatılmasının güçleşmesidir. Biyolojik arıtımda kullanılan bakterilerin izolasyonu ile giderim yüzdesi ve veriminde artış sağlanabilmektedir ama bununla birlikte maliyetlerde yükselmektedir. Tekstil endüstrilerinde imalat hacmi yüksek olduğu için yüksek miktarlarda ve sıklıklarda atık ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple atıksu arıtımında kullanılacak yöntemin maliyeti son derece önemlidir. Tekstil endüstrisi atıksuları arıtım işlemine sıkı deşarj standartları getirilmesi ile bu maliyetler daha da önem kazanacaktır.

Atıksu arıtım teknikleri arasında Fenton süreci en pratik ekonomik ileri oksidasyon teknolojilerinden biridir.

Fenton süreci 1894 yılında İngiliz kimyager Henry John Horstman Fenton tarafından bulunmuştur. Bu yöntemde kullanılan hidrojen peroksit ve demir (II) tuzu karışımı ile OH (hidroksil) radikalleri üretilmektedir. Bu üretilen OH radikalleri bir çok kimyasal maddeyi okside edebilmektedir. Bu sebeple, Fenton reaksiyonu etkili bir giderim işlemi gerçekleştirmektedir. Ek olarak, Fenton süreci toksisitenin azaltılmasında, organik kirliliklerin yıkımında, biyolojik ayrışabilirliğin artırılmasında, KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) ve renk gideriminde kullanılabilir. Fenton reaksiyonunun gerçekleştirildiği düzenek basittir ve geniş sıcaklık aralıklarında

çalışılabilmesi bu yöntemin farklı sıcaklıklarda atık çıkaran endüstrilerde kullanımına olanak sağlamaktadır.

Fenton süreci hem homojen hem de heterojen olarak çeşitli kombinasyonlarda gerçekleştirilebilmektedir. Sürece UV kaynağının eklenmesiyle de Foto-Fenton süreci oluşmaktadır. Homojen fenton reaksiyonunda süreç direkt olarak Fe^{+2} ve Fe^{+3} kullanılarak aktive edilmektedir. Homojen fenton reaksiyonu atıksulara uygulandığında toksisite azalmış, biyolojik ayrışabilirlik, renk, KOİ, BOİ, yağ, gres, ve koku gideriminin arttığı görülmüştür. Bununla birlikte yüksek H_2O_2 kullanımı sebebiyle giderim maliyetleri yükselmiştir dolayısıyla homojen Fenton reaksiyonu giderimle sağlanan avantajını kaybetmiştir (Soon and Hameed, 2011). Sonuç olarak, homojen fenton reaksiyonunda giderim işlemi gerçekleştirilen sudan Fe iyonlarının giderilmesi ihtiyacı bu sürecin kullanışsız olmasına neden olmaktadır.

Homojen Fenton reaksiyonundaki dezavantajlar Fenton süreci için heterojen katalizör geliştirilmesine sebep olmuştur. Heterojen katalizörün sıvılardan ayrılması daha kolaydır. Ek olarak bu tip katalizörler korozyona uğramaz ve ekolojik olarak zararsızlardır. Heterojen Fenton sürecinde homojen Fenton sürecine göre daha geniş pH aralıklarında çalışılabilmektedir. Ek olarak, heterojen fenton sürecinde homojen fenton sürecine göre daha az katalizör kaybı yaşanmakta ve katalizörün yeniden kullanılabilirlik oranı da çok daha fazla olmaktadır. Reaksiyonda kullanılacak katalizörün hazırlanmasında sepiolit kullanımı son derece yaygındır.

Fenton süreci temel olarak (2.1) - (2.4) denklemleri ile açıklanabilir (Martinez et al., 2005):



Literatür taraması ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ve Fenton sürecine etki eden temel faktörler;

- pH
- Katalizör miktarı
- Oksidant (H_2O_2) derişimi
- Boya derişimi
- Süre
- Sıcaklık
- Karıştırma hızı olarak ifade edilebilir.

Bu çalışmada, homojen Fenton sürecine kıyasla demir iyonu ayrıştırılması ihtiyacı açısından, foto-Fenton sürecine kıyasla uygulama kolaylığı ve maliyet düşüklüğü gibi avantajları nedeniyle heterojen Fenton süreci kullanılması uygun bulunmuştur. Endüstri bazında düşünüldüğünde yani mikro boyuttan makro boyutlara geçildiğinde süreçlerin uygulanabilirliği zorlaşmakta, kullanılan madde miktarları ve maliyetler artmaktadır. Fenton süreci bu koşullar göz önünde bulundurulduğunda heterojen Fenton süreci makro boyutta uygulanabilirliği açısından da avantajlıdır.

Bu çalışmada heterojen Fenton süreci katalizörü olarak demir yüklü sepiolit maddesi kullanılmıştır. Katalizörün hazırlanması, sürecin uygulama detaylarına daha sonraki bölümlerde yer verilecektir.

3. DENEY TASARIMI VE YANIT YÜZEY YÖNTEMİ

Bu çalışmada ilk olarak deneyler tam faktöriyel deney stratejisi doğrultusunda oluşturulan deney planı ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra yapılan analizlerle kullanılan doğrusal modelin yetersiz olduğu görülmüş ve YYY'nin en sık kullanılan türlerinden biri olan MKT ve ikinci dereceden bir model kullanılarak çalışmada kullanılan yanıtlar eniyilenecek en iyi işletim koşulları elde edilmiştir.

Bu bölümde deney tasarımı, YYY ve tasarım tipleri hakkındaki genel bilgiler verilmiştir.

3.1. Deney Tasarımı

Deney tasarımı, bir süreçte yer alan ve bir amaç doğrultusunda ilgilenilen kontrol edilemeyen değişkene (bağımlı) etki eden kontrol edilebilir (bağımsız) değişkenlerin değerlerinin sistematik olarak değiştirilerek kontrol edilemeyen değişkene etki eden bağımsız değişken değerlerinin bulunmasında ve yorumlanmasında kullanılan bir tekniktir (Rodrigues et al., 2009).

Son yıllarda deney tasarımı yöntemleri bir çok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Klasik tek seferde bir değişkenin değiştirilmesi yaklaşımı zaman alan, deney miktarı yüksek bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımla özellikle çok değişkenli ve birden fazla bağımlı değişkene sahip sistemlerde sorunlar yaşanabilmektedir. Ayrıca bu tür yaklaşımlarda değişkenler arasındaki etkileşimler dikkate alınmadığı için tam anlamda bir analiz gerçekleştirilememektedir. Deney sayısının fazla olması da özellikle parça maliyeti yüksek ve ürün tahribatına dayalı deneylere sahip süreçlerde önemli sorunlar teşkil edebilmektedir. Deney tasarımı yöntemleri, yapılacak deney sayısını azaltarak, deneylerin sistematik olarak gerçekleştirilmesini sağlayarak ve değişkenler arasındaki etkileşimleri de dikkate alarak klasik yönteme göre kolay, sistematik ve tam bir analiz imkanı vermektedir. Ek olarak,

YYY gibi deney stratejileri kullanılarak süreç performansına etki eden parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilebilmektedir.

Deney tasarımı;

- Süreç veriminin artırılmasına,
- Değişkenliği azaltarak hedeflenen gereksinimlere daha yakın sonuç elde edilmesine,
- Gelişim süresinin kısaltılmasına,
- Toplam maliyetlerin düşürülmesine yardımcı olur (Montgomery, 2009).

Ek olarak, deney tasarımının mühendislik tasarımı konusunda uygulama alanlarından bazıları aşağıdaki gibidir:

- Temel tasarım düzenlemelerin değerlendirilmesi ve karşılaştırılması
- Malzeme alternatiflerinin değerlendirilmesi
- Geniş aralıklardaki koşullarda iyi bir şekilde çalışabilecek en iyi ürün (robust) için tasarım parametrelerinin seçilmesi
- Ürün performansını etkileyen önemli ürün tasarım parametrelerinin belirlenmesi
- Yeni ürünlerin formülasyonu

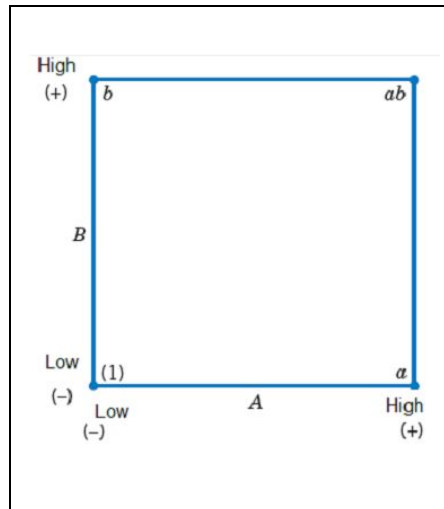
Deney tasarımı, imalat süreçlerinin geliştirilmesi, süreçlerin iyileştirilmesi, süreç güvenilirliğinin artırılması, daha düşük ürün maliyetlerinin sağlanması ve daha kısa ürün tasarım ve geliştirme sürelerinin elde edilmesi, ürün ve süreç kalitesinin iyileştirilmesi gibi bir çok alanda kullanılabilir. Deney tasarımının, pazar araştırması, pazarlama, servis işlemleri vb. gibi imalat içermeyen kullanım alanları da bulunmaktadır.

3.1.1. Tam faktöriyel tasarım

Tam faktöriyel tasarım, birden çok parametrenin her seviyesi (en az iki veya daha fazla) için eşit sayıda deney gerçekleştirilerek bu seviyelerin birbirileri ile çarpımları ile birlikte faktörlerin etkileşimleri dahil olası bütün düzeylerinin bağımlı değişken üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir deney stratejisidir.

Örneğin, k faktör içeren bir sistemde 1. faktör için n_1 , ikinci faktör için n_2 ve k. faktör için n_k düzey belirlendiğinde tam faktöriyel deney stratejisindeki toplam deney sayısı $n = n_1 * n_2 * \dots * n_k$ şeklinde olacaktır (Box and Draper, 2007).

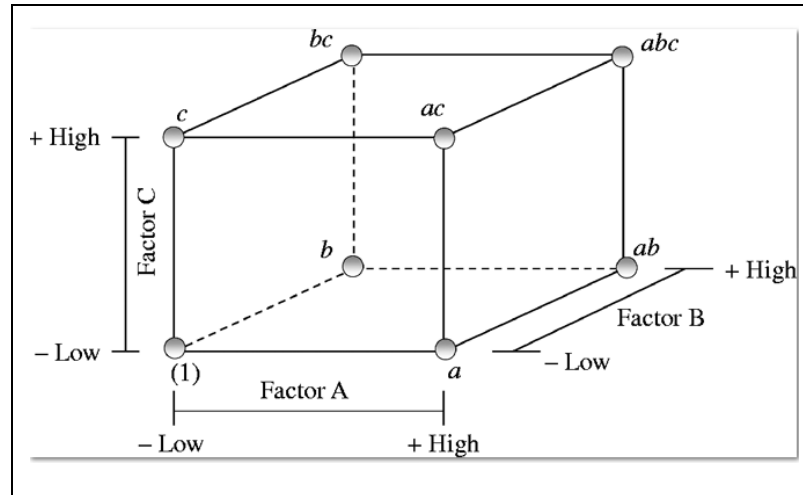
Tam faktöriyel tasarım stratejisinin en basit hali 2^2 (Şekil 3.1), yani 2 düzeyli 2 faktörden oluşan tasarımdır.



Şekil 3.1 2^2 tasarım (<http://community.asdlib.org>)

Yukarıdaki şekilde A ve B faktörlerinden oluşan 2^2 bir tasarım görülmektedir. Burada a noktası A faktörünün yüksek B faktörünün düşük düzeyde olduğu noktayı, b noktası B faktörünün yüksek A faktörünün düşük düzeyinde olduğu noktayı, (1) noktası her iki faktörün de düşük düzeyde olduğu noktayı ve ab noktası da her iki faktöründe yüksek düzeyinde olduğu noktayı göstermektedir.

2^3 yani 2 düzeyli 3 faktör kullanıldığında ise çözüm uzayı küp şeklinde (Şekil 3.2) olmaktadır.



Şekil 3.2 2^3 tasarım

(http://www.emeraldinsight.com/content_images/fig/2190220404017.png)

Yukarıdaki şekilde de aynı şekilde 3 faktörün düşük, yüksek düzeyleri ile faktörlerin etkileşimleri görülmektedir.

Tam faktöriyel tasarımda faktörlerin ana etkilerinin ve etkileşim etkilerinin araştırılması için kontrast yaklaşımı ile varyans analizi tablosu oluşturulabilir veya klasik çok faktörlü varyans analizi yapılarak verilerin analizi gerçekleştirilerek süreç performansında etkili olan faktör ve etkileşimler belirlenebilir.

Sonraki bölümlerde 3 faktör için çok faktörlü varyans analizine ait genel bilgilere yer verilecektir.

Çok faktörlü varyans analizi: Çok faktörlü varyans analizi hangi faktörlerin ve etkileşimlerinin bağımlı değişkene etkilerinin anlamlı olduğunun anlaşılması ve belirlenen bağımlı değişkene ait tahmin denkleminin oluşturulması için kullanılan kullanışlı bir yöntemdir.

Montgomery (2007), a düzeyli A faktörü, b düzeyli B faktörü ve c düzeyli C faktörü olmak üzere 3 faktör ve n tekrardan oluşan genel faktöriyel tasarıma ait formülleri 3.2 - 3.9 denklemleri ile vererek VARAN tablosunu (Çizelge 3.1) oluşturmuştur.

Modele ait regresyon denklemi denklem (3.1)'deki gibi olacaktır.

$$y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad (3.1)$$

$$\begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, c \\ l = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

Toplam kareler toplamı denklem (3.2)'deki gibidir.

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y_{ijkl}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad (3.2)$$

Faktörlerin ana etkileri ve etkileşim etkileri için kareler toplamı faktörlerin için gerçekleştirilen toplamalar $A(Y_{i\dots})$, $B(Y_{\cdot j\dots})$, $C(Y_{\cdot\cdot k\dots})$ kullanılarak hesaplanır (3.3 - 3.9)

$$SS_A = \frac{1}{bcn} \sum_{i=1}^a y_{i\dots}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad (3.3)$$

$$SS_B = \frac{1}{acn} \sum_{j=1}^b y_{\cdot j\dots}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad (3.4)$$

$$SS_C = \frac{1}{abn} \sum_{k=1}^c y_{\cdot\cdot k\dots}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad (3.5)$$

$$SS_{AB} = \frac{1}{cn} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij..}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_B \quad (3.6)$$

$$SS_{AC} = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c y_{i.k.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_C \quad (3.7)$$

$$SS_{BC} = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{.jk.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_B - SS_C \quad (3.8)$$

$$SS_{ABC} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC} \quad (3.9)$$

Çizelge 3.1 VARAN tablosu

Değişkenlik Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Dereceleri	Kareler Ortalaması	F
B	SS_B	$b - 1$	MS_B	$F_B = \frac{MS_B}{MS_E}$
C	SS_C	$c - 1$	MS_C	$F_C = \frac{MS_C}{MS_E}$
AB	SS_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	MS_{AB}	$F_{AB} = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
AC	SS_{AC}	$(a - 1)(c - 1)$	MS_{AC}	$F_{AC} = \frac{MS_{AC}}{MS_E}$
BC	SS_{BC}	$(b - 1)(c - 1)$	MS_{BC}	$F_{BC} = \frac{MS_{BC}}{MS_E}$
ABC	SS_{ABC}	$(a - 1)(b - 1)(c - 1)$	MS_{ABC}	$F_{ABC} = \frac{MS_{ABC}}{MS_E}$
HATA	SS_E	$abc(n - 1)$	MS_E	
TOPLAM	SS_T	$abcn - 1$		

Ek olarak, toplam hatalar karesi (SS_{hata}) terimi toplam kareler toplamından (SS_T) diğer terimlerin kareler toplamı çıkarılarak denklem (3.10)'da görüldüğü şekilde elde edilebilir.

$$SS_H = SS_T - (SS_A + SS_B + SS_C + SS_{AB} + SS_{AC} + SS_{BC} + SS_{ABC}) \quad (3.10)$$

Çizelge 3.1'e bakılarak F değeri F_{tablo} değerinden büyük olan faktörlerin ve etkileşimlerin etkilerinin anlamlı olduğu kabul edilir. Etkileri anlamsız olarak belirlenen faktör ve etkileşimlerin regresyon denkleminde kat sayıları sıfır olarak alınır yani bu terimler regresyon denkleminde yer almaz. Oluşturulan bu denklem kullanılarak istenilen faktör değerleri denklemde yerine yazılarak bağımlı değişkeninin aldığı değer görülür. Oluşturulan modelin verileri açıklamada ne derece yeterli olduğunun görülmesi için modelin R^2 değeri denklem (3.11)'de görüldüğü şekilde hesaplanır. Hesaplanan R^2 değeri 1'e yakınsa modelin verileri açıklamakta yeterli olduğu, 0'a yakınsa yeterli olmadığı anlaşılır. Ek olarak uyum yetersizliği (lack of fit) testi yapılarak da modelin uygunluğu test edilir. Modelin uyum yetersizliği teriminin anlamlı olmaması beklenir. Bu teste ek olarak YYY vb. yöntemler kullanılarak yanıt değişkenini eniyileyen faktör değerleri belirlenebilir.

$$R^2 = 1 - \frac{SS_H}{SS_T} \quad (3.11)$$

Oluşturulan regresyon denkleminin katsayıları (3.12 - 3.18) denklemleri kullanılarak hesaplanır.

$$\alpha_i = \bar{y}_{i\dots} - \bar{y}_{\dots} \quad i = (1, 2, \dots, a) \quad (3.12)$$

$$\beta_j = \bar{y}_{.j\dots} - \bar{y}_{\dots} \quad j = (1, 2, \dots, b) \quad (3.13)$$

$$\gamma_k = \bar{y}_{..k.} - \bar{y}_{\dots} \quad k = (1, 2, \dots, c) \quad (3.14)$$

$$(\alpha\beta)_{ij} = \bar{y}_{ij\dots} - \bar{y}_{\dots} - \alpha_i - \beta_j \quad i = (1,2 \dots, a), j = (1,2 \dots, b) \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} (\alpha\gamma)_{ik} &= \bar{y}_{i.k.} - \bar{y}_{\dots} - \alpha_i - \gamma_k \\ i &= (1,2 \dots, a), k = (1,2 \dots, c) \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} (\beta\gamma)_{jk} &= \bar{y}_{.jk.} - \bar{y}_{\dots} - \beta_j - \gamma_k \\ j &= (1,2 \dots, b), k = (1,2 \dots, c) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} (\alpha\beta\gamma)_{ijk} &= \bar{y}_{ijk.} - \bar{y}_{\dots} - \alpha_i - \beta_j - \gamma_k \\ &\left\{ \begin{array}{l} i = 1,2, \dots, a \\ j = 1,2, \dots, b \\ k = 1,2, \dots, c \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (3.18)$$

3.1.2. Kesirli faktöriyel tasarım

Parça başına maliyetlerin yüksek ve gerçekleştirilen deneylerin tahribatlı olduğu veya deneylerin gerçekleştirilme sürelerinin çok uzun olduğu gibi durumlarda tam faktöriyel deney stratejilerinin kullanılması ekonomik olmayabilir. Bu gibi durumlarda kesirli faktöriyel deney stratejisi kullanılmaktadır. Bu strateji ile maliyet ve zaman kazanımı için deney sayısı orantılı olarak azaltılır.

Örnek olarak, 2 düzeyli 7 faktörden oluşan $2^7 = 128$ deneyden oluşan tam faktöriyel tasarım $2^{7-1} = 64$ olarak kesirli faktöriyel hale getirilebilir. Bu duruma 1/2 kesirli faktöriyel tasarım denilmektedir. 1/4 kesirli faktöriyel tasarım yapılmak istenirse de $2^{7-2} = 32$ deney oluşan tasarım kullanılır.

Myers et al. (2009) bu tasarım şeklinin kullanabileceği bir durumu şu şekilde örneklemiştir:

$2^6 = 64$ deneyden oluşan tam faktöriyel bir tasarımda 63 serbestlik derecesinden sadece 6 tanesi faktörlerin etkilerinin tahmini için kullanılmaktadır. 15 serbestlik derecesi de faktörlerin ikili etkileşimlerini tahmin etmek için kullanılmaktadır. Geriye kalan 42 serbestlik derecesi ise faktörlerin üçlü veya daha yüksek mertebeden etkileşim etkilerini tahmin etmek için kullanılmaktadır. Eğer bu deney sisteminde gözlemci için sadece faktörlerin ana etkileri ve düşük mertebeden etkileşimleri önemli ise 2^6 tam faktöriyelin istenilen seviyede kesirli hali kullanılabilir. Bu tasarım stratejisi en yaygın olarak endüstrilerde kullanılmaktadır.

Kesirli faktöriyel tasarım tipinin temel kullanım alanı inceleme (screening) deneyleridir. İnceleme deneyleri, çok küçük etkiye sahip olan veya hiç etkiye sahip olmayan bir çok faktörün ve etkileşimin bulunduğu yanıt yüzey çalışmalarının başlangıç aşamalarında kullanılmaktadır. İlk olarak önemli olarak kabul edilebilecek faktörler belirlenip daha sonra önemli olarak seçilen faktör ve etkileşimler izleyen deneylerde daha detaylı olarak araştırılmaktadır.

Myers et al. (2009)' a göre başarılı bir kesirli faktöriyel tasarım üç önemli ilkeye dayanmaktadır:

1. Etkilerin Seyrekliği İlkesi: Etkisi araştırılacak çok sayıda faktörün olduğu durumlarda süreç veya sistem muhtemel olarak ana etkiler ve düşük mertebeden etkileşimler tarafından sürdürülecektir.
2. Oranlanma Özelliği: Kesirli faktöriyel tasarımlar anlamlı faktörler kullanılarak daha güçlü tasarımlar halinde oranlanabilir.
3. Sıralı Deneme: Faktör ve etkileşim etkilerinin tahmin edilebilmesi için iki veya daha fazla kesirli faktöriyel tasarımın deneylerini sıralı bir şekilde birleştirmek mümkündür.

3.2. Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)

YYY (RSM) süreçlerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve eniyilenmesi için kullanılan istatistiksel ve matematiksel teknikler topluluğudur (Myers et al. , 2009). Bu yöntem, mevcut ürünlerin iyileştirilmesinin yanı sıra yeni ürünlerin tasarımında, geliştirilmesinde ve formülasyonunda da önemli uygulamalara sahiptir.

YYY'nin en geniş uygulama alanları bir süreç veya ürün performans göstergesi ya da kalite karakteristiğine etki eden çok sayıda değişkenin bulunduğu endüstrilerdir. Analizlerde kullanılan bu performans göstergeleri veya kalite karakteristiklerine yanıt (response) adı verilir. Endüstrilerde yaşanan gerçek problemlerin çözümünde genellikle birden çok yanıt yer almaktadır. Bu yanıt değişkenlerine etki eden girdiler bağımsız değişkenler olarak adlandırılır. Bu bağımsız değişkenler yanıt değişkeni için belirlenen hedef doğrultusunda deneyi gerçekleştiren kişi tarafından değiştirilerek sonuçları analiz edilir.

Khuri and Cornell (1996) 'a göre YYY iki amaç doğrultusunda gerçekleştirilmektedir:

1. Bir veya daha fazla ölçülebilir yanıt değişkenlerinin değerleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi, ölçülmesi ve yanıt ve yanıtları etkilediği belirlenen bir grup deneysel faktörün değerlerinin ayarlanması
2. En iyi yanıt değerini veren deneysel faktör ayarlarının bulunması

YYY tekniğinin kapsadığı çalışmalar şu şekilde belirtilebilir:

- İlgilenilen yanıt değerinin yeterli ve güvenilir bir şekilde ölçülmesini sağlayacak deney setinin tasarlanması
- Model parametreleri ile ilgili hipotez testleri uygulanarak önceden tasarımı yapılan deneylerin gerçekleştirilmesi sonucunda toplanan verilere en çok uyan matematiksel modelin belirlenmesi

- Enküçük veya enbüyük yanıt değerini sağlayan eniyi bağımsız değişken değerlerinin belirlenmesi

YYY tekniklerinde faktörler ve düzeyleri belirlenip uygulanacak olan deney planı oluşturulduktan sonra toplanan verilerin analizi için regresyon analizi sık kullanılan yöntemlerden biridir.

Doğal değişkenlerin yer aldığı yanıt fonksiyonu denklem (3.19)'da görüldüğü gibidir.

$$y = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) + \varepsilon \quad (3.19)$$

Burada f yanıt fonksiyonunu temsil etmektedir. $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ simgeleri, direkt olarak ölçüm sonuçlarını ifade eden doğal değişkenlerdir. ε simgesi ise ölçümlerden etkisi bilinmeyen faktörlerden kaynaklanan veya ihmal edilen faktör veya etkileşim etkilerinden doğan hataları yani f fonksiyonunda yer almayan değişkenlik kaynaklarını ifade eder. ε istatistiksel hata olarak ifade edilir ve ε 'nin genellikle 0 ortalama ve σ^2 varyans ile normal olarak dağıldığı kabul edilir.

Çoğu YYY uygulamasında doğal değişkenler yerine bu değişkenlerin dönüştürülmesi ile elde edilen kodlanmış değişkenler kullanılır. Kodlanmış değişkenler kullanılarak oluşturulan yanıt fonksiyonları da denklem (3.20)'deki gibi gösterilir.

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (3.20)$$

YYY uygulamalarında genellikle birinci dereceden ve ikinci dereceden modeller birlikte kullanılır. İlk olarak toplanan verilerin birinci dereceden bir modele uydurulması önerilmektedir. Birinci derece bir model denklem (3.21)'de görülmektedir. Deney planına merkez noktada tekrarlar eklenerek modelin eğriselliği (curvature) kontrol edilebilir. Eğer birinci dereceden doğrusal bir model verilere uygun değilse ya da modeldeki eğrisellik etkisi anlamlı çıkarsa ikinci dereceden bir modele geçilmesi uygun olacaktır. Bu çalışmada da ilk olarak birinci dereceden bir model uygulanmış

eğrisellik etkisi anlamlı olduğu için ikinci dereceden bir modele geçilmesi uygun görülmüştür.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (3.21)$$

Eğer faktörler arasında bir etkileşim söz konusu ise modele denklem (3.22)'deki gibi etkileşim terimi eklenir.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (3.22)$$

Birinci dereceden modelin yetersiz kaldığı durumda kullanılacak olan ikinci dereceden model denklem (3.23)'deki gibidir.

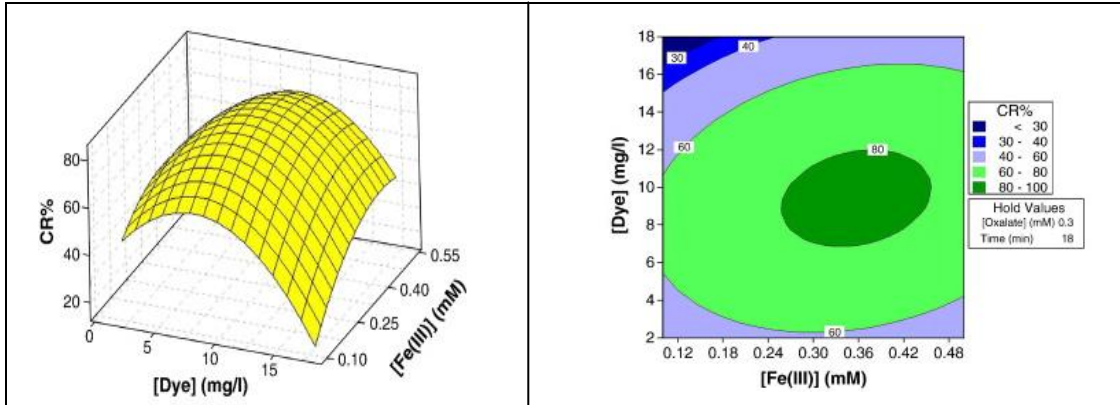
$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (3.23)$$

İkinci dereceden denklemlerin genel gösterimi de denklem (3.24)'deki gibidir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.24)$$

Bu denklemlerdeki parametreler en küçük kareler yöntemi kullanılarak kolayca tahmin edilebilmektedir.

YYY faktörlerin ve etkileşimlerinin yanıt değişkeni üzerindeki etkilerinin gösterildiği yanıt yüzey ve kontur grafiği örneği şekil 3.3a ve 3.3b'de verilmiştir.



Şekil 3.3a Yanıt yüzey grafiği

Şekil 3.3b Kontur grafiği

Bashir et al. (2012) YYY uygulanma aşamalarını;

- İnceleme çalışmaları aracılığıyla sistemdeki en önemli değişkenlerin ve düzeylerinin seçilmesi,
- Deney stratejisinin belirlenmesi ve deneylerin seçilen deney matrisine uygun olarak gerçekleştirilmesi,
- Toplanan deneysel verilerin polinomal bir fonksiyona uydurularak matematiksel ve istatistiksel analizlerin gerçekleştirilmesi,
- Modelin uyumunun değerlendirilmesi,
- Eniyi bölge yönüne doğru bir yer değişiminin gerçekleştirilme olasılığı ve gerekliliğinin doğrulanması,
- Her değişken için eniyi değerlerin elde edilmesi şeklinde özetlemiştir.

YYY'nin MKT, Box-Behnken, karışım tasarımı gibi çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Sonraki bölümlerde bu çalışmada kullanılan MKT'ye yer verilmiştir.

3.2.1. Eniyileme

YYY uygulamalarında faktörler çekicilik fonksiyonu (D) kullanılarak eniyilenebilir. Birden fazla yanıt değişkenini eşzamanlı olarak eniyileyen çekicilik fonksiyonu ilk olarak 1965 yılında Harrington tarafından tanıtılmıştır ve ardından 1980 yılında Derringer ve Suich tarafından geliştirilmiştir.

Bu yaklaşımda eş zamanlı olarak optimize edilecek olan R fonksiyonları $f_r(X)$ ($r = 1 \dots R$) şeklinde gösterilir. Her bir R fonksiyonu için $f_r(X)$ istenilen seviyede olduğunda yüksek değer, istenmeyen seviyede olduğunda ise düşük değer olan bir çekicilik fonksiyonu oluşturulur. Eniyileme amacına bağlı olarak üç farklı fonksiyon oluşturulmuştur (Kuhn, 2012).

$f_r(X)$ Fonksiyonunun Enbüyüklenmesi:

$$d_r^{enb} = \begin{cases} 0 & \text{eğer } f_r(X) < A \\ \left(\frac{f_r(X)-A}{B-A}\right)^s & \text{eğer } A \leq f_r(X) \leq B, \\ 1 & \text{eğer } f_r(X) > B \end{cases} \quad (3.25)$$

$f_r(X)$ Fonksiyonunun Enküçüklenmesi:

$$d_r^{enk} = \begin{cases} 0 & \text{eğer } f_r(X) > B \\ \left(\frac{f_r(X)-B}{A-B}\right)^s & \text{eğer } A \leq f_r(X) \leq B, \\ 1 & \text{eğer } f_r(X) < A \end{cases} \quad (3.26)$$

Hedef Eniyi Durumsa:

$$d_r^{enk} = \begin{cases} \left(\frac{f_r(X)-A}{t_0-A}\right)^{s_1} & \text{eğer } A \leq f_r(X) \leq t_0 \\ \left(\frac{f_r(X)-B}{t_0-B}\right)^{s_2} & \text{eğer } t_0 \leq f_r(X) \leq B, \\ 0 & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (3.27)$$

Fonksiyonlardaki A, B, s ve t_0 parametreleri araştırmacı tarafından seçilmektedir. Hedeflenen amaç doğrultusunda hesaplanan d_r değerlerinin geometrik ortalamaları alınarak oluşturulan D fonksiyonu (3.28) sayesinde toplam çekicilik değeri hesaplanır.

$$D = \left[\prod_{r=1}^R d_r \right]^{1/R} \quad (3.28)$$

Bu denklemde R yanıt değişkeni sayısı, d_r sırasıyla belirli bir yanıtın önem derecesi ve kısmi çekicilik fonksiyonudur.

3.2.2. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) - (The Central Composite Design (CCD))

MKT deney stratejisi Box ve Wilson tarafından 1951 yılında 3^k faktöriyel tasarımlara alternatif olarak bulunmuştur. MKT, YYY en sık kullanılan uygulamalarından biridir. MKT deney stratejisi düzeyleri genellikle -1 ve +1 şeklinde kodlanan 2^k faktöriyel bölümden, n_c sayıda ve düzeyi 0 olarak kodlanan merkez noktadan ve merkez noktadan α kadar uzaklıkta $2k$ sayıda eksen (yıldız) noktadan oluşur. Gerçekleştirilecek olan toplam deney sayısı $N = 2^k + 2k + n_c$ şeklinde hesaplanır.

Eksen noktalarının deneme düzeni içinde izelge 3.2'de görüldüğü gibi yer almaktadır.

1 merkez noktaya sahip 2 değişkenli ve α değeri $\sqrt{2}$ olan bir MKT deney matrisi rneği izelge 3.3'de yer almaktadır (Khuri and Cornell, 1996).

Çizelge 3.2 MKT eksen noktaları

X_1	X_2	.	.	.	X_k
$-\alpha$	0	.	.	.	0
$+\alpha$	0	.	.	.	0
0	$-\alpha$.	.	.	0
0	$+\alpha$.	.	.	0
.
.
0	0	.	.	.	$-\alpha$
0	0	.	.	.	$+\alpha$

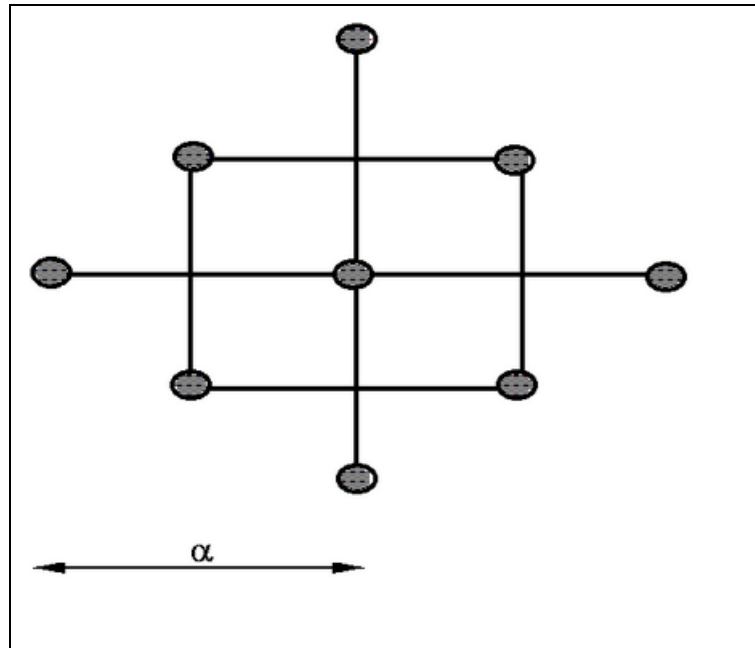
Çizelge 3.3 2 Faktörlü MKT deneme düzeni

$$D = \begin{bmatrix} X_1 & X_2 \\ -1 & -1 \\ 1 & -1 \\ -1 & 1 \\ 1 & 1 \\ \sqrt{2} & 0 \\ -\sqrt{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Çizelge 3.3'de görülen deneme düzeninde -1 ve 1 düzeylerinden oluşan satırlar 2^2 faktöriyel bölümüdür. $\sqrt{2}$ ve $-\sqrt{2}$ düzeylerinin yer aldığı 4 satır eksen noktaları, her iki sütunda 0'ın yer aldığı satır da merkez noktayı tarif etmektedir. Matristen de görüldüğü gibi toplam deney sayısı $N = 2^2 + 2 * 2 + 1$ olmak üzere 9 adettir.

MKT deney stratejisi kullanılarak oluşturulacak ikinci dereceden modeldeki faktörlerin ana etkileri ve birinci mertebeden etkileşim etkileri 2^k denemesinden elde edilir. Merkez noktalar kullanılarak ise modelin eğriselliği test edilir. $2k$ sayıda eksen noktalar kullanılarak da modelin karesel terimleri tahmin edilir.

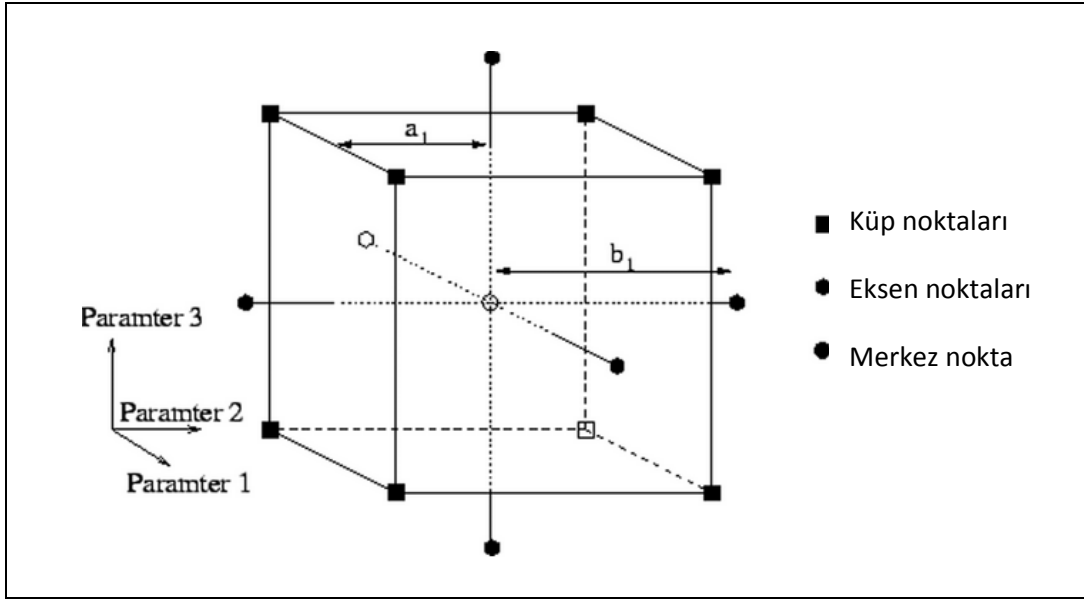
Şekil 3.4 ve 3.5'de 2^2 ve 2^3 MKT deneme düzenlerinin bileşenlerinin çözüm uzaylarındaki yerleşimi görülmektedir.



Şekil 3.4 2^2 MKT deneme düzeni

(<http://www.sporian.com/usrey/courses/IEOR5550/rsm.html>)

Şekil 3.4'de yer alan dörtgenin 4 köşesinde yer alan noktalar 2^2 faktöriyel noktalardır. Karenin merkezinde yer alan nokta merkez noktadır ve bu merkez noktada birden fazla tekrar gerçekleştirilebilir. Karenin dışında yer alan ve merkez noktada her biri α kadar uzaklıkta olan 4 nokta da modele ait eksen noktaları tarif etmektedir. Bu durum MKT deney stratejisinin en basit halidir.



Şekil 3.5 2^3 MKT deneme düzeni (www.iue.tuwien.ac.at/phd/plasun/node32.html)

Şekil 3.5'de 2 düzeyli 3 faktörlü MKT deneme düzeninin bileşenlerinin çözüm uzayında yerleşimi görülmektedir. 3 faktörlü tasarımda çözüm uzayı küp şeklindedir. Aynı şekilde küpün köşelerinde $2^3 = 8$ faktöriyel kısma ait noktalar yer almaktadır. Bu deneme düzeninde 2×3 olmak üzere her biri merkez noktadan α kadar uzaklıkta olan ve küpün her bir yüzeyinden geçen 6 tane eksen nokta yer alır.

MKT gerekli koşullar sağlandığında ortogonallık ve döndürülebilirlik (rotatability) özelliklerine sahiptir.

3.2.2.1 Döndürülebilirlik (Rotatability) özelliği

Bir tasarım, tasarım merkezi $Z_0 = (0,0, \dots, 0)$ 'dan herhangi bir $d = (\sum iz_i^2)^{1/2}$ uzaklığında verilen kodlanmış bütün aynı $z = (z_1, z_2, \dots, z_p)$ noktaları için tahmin edilen yanıt varyans değeri aynı ise döndürülebilirdir (Dean and Voss, 1999). Bu özellik merkez noktadan herhangi bir yönde d uzaklığındaki yanıt yüzeyi hakkındaki edinilen bilgi miktarının aynı olduğu anlamına gelmektedir.

Örneğin, p faktörlü tasarım merkezinden α kadar uzaklıktaki her eksen nokta için bir gözlem yapılmış ve n_f faktöriyel nokta için birer gözlem yapılmış bir MKT denklem (3.26) sağlandığında döndürülebilirdir (Dean and Voss, 1999).

$$\alpha = (n_f)^{1/4} \quad (3.29)$$

Eğer her eksen nokta için r_a adet gözlem yapılırsa döndürülebilirlik α denklem (3.27) 'deki şekilde hesaplandığında sağlanacaktır (Dean and Voss, 1999).

$$\alpha = (n_f/r_a)^{1/4} \quad (3.30)$$

3.2.2.2 Ortogonallik özelliği

Bir deneme düzeninde bütün faktörlerin her düzeyi için eşit sayıda gözlem değeri kullanarak faktörlerin bağımlı değişken üzerindeki etkileri birbirinden bağımsız olarak belirlenebilir. Deney matrisinde yer alan ana etkilerin ve birinci mertebeden etkileşim etkilerinin birbirinden bağımsız olduğu denemeler ortogonal denemeler olarak adlandırılır. Ortogonallik özelliği olan bir modelde modele giren parametrelerin modele alınma sıralarının önemi yoktur

Dean and Voss (1999) ortogonallik özelliği gösteren bir MKT örneğini şu şekilde vermiştir:

Her biri için bir adet gözlem değerine sahip n_f adet faktöriyel nokta, $2p$ adet eksen noktaya ait ve merkez noktada n_0 gözleme sahip bir MKT deneme düzeni denklem (3.28)'deki koşul sağlanırsa ortogonaldir.

$$(n_f + 2\alpha^2)^2 = n_f n \quad (3.31)$$

Burada n toplam deney sayısı $n = n_f + 2p + n_0$ şeklinde hesaplanır. Ortogonallik α ve n_0 terimlerinin doğru olarak belirlenmesi ile de sağlanabilir.

Tasarımın merkez noktaları n_0 değerinde sabitlendiğinde n değeri de sabitlenmiş olur ve bu durumda denklem (3.29) 'deki koşul sağlandığında ortogonallik sağlanmış olur.

$$\alpha = \left(\frac{\sqrt{n_f n} - n_f}{2} \right)^{1/2} \quad (3.32)$$

Eğer MKT döndürülebilirse (rotatable) ve n_0 sabit değilse $\alpha = (n_f)^{1/4}$ şeklinde ve merkez nokta sayısı $n_0 = 4\sqrt{n_f} + 4 - 2p$ şeklinde hesaplanırsa tasarım hem ortogonal hem de döndürülebilir olacaktır. n_0 değerinin tam sayı olması gerektiği için bu durum tam olarak sağlanamaz. n_0 değeri en yakın tam sayı değerine yuvarlanarak döndürülebilir ve ortogonale yakın bir tasarım elde edilmiş olur.

4. LİTERATÜR TARAMASI

Son yıllarda atıksu oluşturan endüstrilerde oluşan bu atıksuların arıtımı ve zararsız hale getirilmelerinin önemi artmaktadır. Oluşan atıksulardan renk ve KOİ gideriminde kimyasal ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton süreci dikkat çekmekte ve Fenton sürecinin çeşitli türleri hakkında bir çok çalışma yapılmaktadır. Bununla birlikte son yıllarda Fenton süreci ile atıksu arıtımı ve bir çok diğer alanda etkin çözümler sunan deney tasarımı yöntemlerinin kullanımı da yaygınlaşmaktadır.

Çalışmanın bu bölümünde Fenton sürecinin farklı türleri kullanılarak tekstil endüstrisi atıksularından renk ve KOİ giderimlerinin deney tasarımı yöntemleriyle eniyilendiği çalışmalar incelenmiştir.

Ay vd. (2009) azo-boyası DR 28'in foto-Fenton süreci ile ileri oksidasyonu işlemini Box-Behnken tasarımını kullanarak araştırmıştır. Boyar madde (DR 28), H₂O₂ ve Fe(II) derişimleri Box-Behnken tasarımında bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Renk ve TOK (Toplam Organik Karbon) giderimi ise tasarımda yanıt değişkenler olarak belirlenmiştir. Çalışmada, üç faktör ve üç seviyeli, orta noktalar için üç tekrar gerektiren otuz deney gerçekleştirilmiştir. Eniyi koşulların başlangıç boya derişimine göre değiştirdiği görülmüştür. Fe(II) iyonu ve H₂O₂ derişimlerinin renk giderimi üzerinde önemli etkisi olduğu görülmüştür. En yüksek boya derişimi olan 250 mg/L'de %100 renk giderimi için eniyi H₂O₂ ve Fe(II) derişiminin 715 ve 71 mg/L olduğu tespit edilmiştir. % 97.5 TOK giderimi için eniyi derişim değerleri sırasıyla 1550 ve 96.5 mg/L'dir. Tam renk giderimi 5 dakikada elde edilirken TOK giderimi 15 dakika sürmüştür.

Grcic et. al. (2010) RV2 ve RY3 azo boyalarını içeren boya çözeltilisinin renk giderimi ve mineralizasyonu için Fenton (Fe⁺² / H₂O₂) ve modifiye Fenton (Fe⁺² / H₂O₂ + K₂S₂O₈ , Fe⁺² / K₂S₂O₈) süreçlerini kullanmıştır. Bu çalışmada renk giderimi ve mineralizasyonunu eniyi yapacak işletim koşullarının belirlenmesi için dört faktörlü (3

sürekli, 1 kategorik faktör) ve 27 deneyden oluşan D-Optimal tasarımı kullanılmıştır. İlgili faktörler, başlangıç Fe^{+2} derişimi, oksidan/katalizör oranı, başlangıç RY3 derişimi ve oksidan türü (kategorik faktör) olarak seçilmiştir. pH, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi diğer etmenler ise sabit tutulmuştur. Çalışmadaki sürekli faktörler beş, kategorik faktör ise 3 düzeyden oluşmaktadır. Gerçekleştirilen analizler sonucunda RY3 konsantrasyonunun son derece önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüş ve uygulanan oksidanlar arasından en uygun olanın H_2O_2 olduğu belirlenmiştir. Çalışmada ek olarak istatistiksel analizler ile birlikte kinetik analizlerde kullanılmıştır.

Masomboon et. al. (2010) 0-toludin maddesinin foto-fenton süreci ile giderimi işleminin araştırılmasında Box-Behnken tasarımını kullanmıştır. Çalışmada Fe^{+2} iyonu derişimi, H_2O_2 derişimi ve UVA şiddeti Box-Behnken deney tasarımında kullanılacak faktörler olarak seçilmiştir. 0-toludin ve KOİ giderimi ise yanıt değişken olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerdeki faktörler ile UVA ışığı 38,1 – 114,3 w/m^3 , Fe^{+2} 0,1–1,9 mM, H_2O_2 1-9 mM aralıklarında çalışılmıştır. 0-toludin maddesi ise bütün deneylerde 1 mM olarak sabitlenmiştir. Çalışmada 3 faktörlü, merkez noktalarda 5 tekrarlı toplam 17 deney gerçekleştirilmiştir. 0-toludin ve KOİ giderimi ile değişkenler arasındaki ilişki ikinci dereceden (quadratic) polinomâl denklemler ile belirtilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda %100 toludin ve %74 KOİ giderimi için eniyi koşullar Fe^{+2} derişimi 1,2 mM, H_2O_2 derişimi 8 mM ve UVA 85,7 W/m^3 belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda Fe^{+2} iyonu ve H_2O_2 derişiminin önemli faktörler olduğu ve UVA lamba sayısına göre daha yüksek bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Sahoo and Gupta (2012) metilen mavisi (MYB) boyasının TiO_2 katkılı Ag^+ kullanarak UV ışık altında giderimi üzerinde çalışmıştır. Katalizör miktarı, başlangıç boya derişimi ve pH giderim üzerinde etkili faktörler olarak seçilmiştir. Bu faktörlerin etki aralıklarının değerlendirilmesi için 3 faktörlü, 3 düzeyli olmak üzere toplamda 15 deney setinden oluşan Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Giderimin, 0,5 -1,5 g/L katalizör miktarı, 25-100 ppm başlangıç boya derişimi ve 5-9 pH aralığında etkili olduğu görülmüştür. Deney sonuçları, faktörler ile MYB boyasının renk giderimi ve mineralizasyonu arasındaki fonksiyonel ilişki karesel (ikinci dereceden) modellerle ifade edilmiştir. Parametreler için eniyi değerler, TiO_2 katkılı Ag^+ miktarı 0,99 g/L,

başlangıç MYB derişimi 57.68 ppm ve karışım pH'ı 7,76 olarak belirlenmiştir. Belirlenen eniyi koşullar altında tahmin edilen renk giderimi ve mineralizasyon oranları %95,97 ve %80,33'tür. Regresyon analizi, deneysel sonuçlarının tahmin edilen değerler ile son derece uygun olduğunu göstermiştir. Deneyler sonucunda başlangıç boya miktarının en önemli faktör olduğu, ancak diğer faktörlerinde yüksek önem taşıdığı belirlenmiştir.

Khataee et al. (2010) C.I Basic Red 46 (BR46) boyasının renk giderimini fotoelektro-Fenton süreci kullanarak gerçekleştirmiştir. Çalışmada ek olarak BR46 boyasından renk gideriminde elektro-fenton(EF), fotoelektro-fenton(PEF) ve fotoelektro-fenton(PEF) /oksalat süreçleri karşılaştırılmıştır. Bu üç farklı süreçteki renk giderimleri PEF/oksalat > PEF > EF şeklinde bulunmuştur. YYY renk giderimi verimliliğine etki eden 4 bağımsız değişkenin ana ve etkileşim etkilerini belirlemek ve eniyilemek için uygulanmıştır. Çalışmada, 8 eksen noktalı ($\alpha=2$) ve merkez noktada 7 tekrarlı toplamda 31 deneyden oluşan MKT uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan bağımsız değişkenler: başlangıç boya, Fe^{+3} , oksalat derişimleri ve elektroliz süresidir. Analiz sonucunda R^2 değeri 0,959 olan bir model elde edilmiştir. Eniyi başlangıç boya, Fe^{+3} , oksalat derişimleri ve elektroliz süresi sırasıyla 10 mg/l, 0,3 mM, 0,2 mM ve 27 d olarak bulunmuştur. Deneysel parametrelerin BR46 boyasının renk giderim verimliliğine etkileri yanıt yüzeyleri ve kontur grafikleri yardımıyla da görüntülenmiştir. Sonuçlar, renk gideriminin elektroliz süresi, başlangıç Fe^{+3} derişimi ile arttığını, başlangıç oksalat miktarı derişimi ile çok değişmediğini göstermiştir. Fakat, başlangıç boya derişimi artışıyla renk gideriminde azalma yaşandığı görülmüştür. PEF/oksalat süreci ile %93,8 renk giderimi sağlanmıştır. PEF ve EF süreçleri ile %35 ve %29,8 renk giderimi elde edilmiştir. Çalışma sonucunda YYY'nin işletim koşullarını eniyilemek için en uygun yöntemlerden biri olduğu söylenmiştir.

Khataee et al. (2011) üç farklı azo boya karışımının gideriminde heterojen foto katalitik (UV / TiO_2) süreci ile birleştirilmiş homojen fotoelektro-Fenton sürecini kullanmıştır. Deneylerde C.I. Acid Yellow 36 (AY36), C.I. Acid Red 14 (AR14) ve C.I. Basic Yellow 28 (BY28) tekstil boylarından oluşan tekstil boyları kullanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen sonuçların analizinde kısmi en küçük kareler yöntemi

ve MKT istatistiksel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Çalışmada etkileri araştırılan faktörler kullanılan üç boyanın başlangıç derişimleri, başlangıç Fe^{+3} derişimi ve reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Sonuçlar renk giderimi süreci için eniyi Fe^{+3} derişiminin 0,15 mM olduğunu göstermiştir. Varyans analizi ise AY36, AR14 ve BY28 boya için sırasıyla 0,965, 0,943 ve 0,947 R^2 değerleri tahmin edilen değerlerle deneysel sonuçların iyi bir şekilde eşleştiğini göstermektedir. Ek olarak çalışmada, bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiyi göstermek için üç boyutlu yüzey grafikleri de kullanılmıştır.

Modenes et al. (2011) tekstil atıksularının arıtımı için hem güneş ışınları hem de yapay ışık kaynakları kullanarak foto-fenton sürecini uygulamıştır. Çalışmada eniyileme yapılırken 3^3 tam faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. Başlangıç pH, Fe^{+2} miktarı ($0,01-0,09 \text{ g L}^{-1}$) ve H_2O_2 miktarı ($1-7 \text{ g L}^{-1}$) modeldeki bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Çalışmada yanıtlar kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve renk giderimi olarak belirlenmiştir. Eniyi renk ve KOİ giderimi için işletim koşulları $PH=3$, H_2O_2 miktarı $=6,0 \text{ g L}^{-1}$ ve Fe^{+2} miktarı $0,05 \text{ g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Çalışmanın yapıldığı ülke olan Brezilya'daki standartları sağlayan hidrojen peroksit ve demir miktarları kullanılarak 360 dakika reaksiyon süresiyle istenilen sonuçlar hem güneş ışınları hem de yapay ışık kaynakları kullanılarak elde edilmiştir. Solar ışık kullanılarak arıtım yapılan atıksuyun m^3 'ü başına 6,85 \$ maliyet belirlenmiştir.

Wu et al. (2010) çalışmalarında ozmos işleminin sonucu istenilen standarda gelmeyen atıksuya fenton sürecini uygulamıştır. Çalışmada, üç adet işletim değişkeninin ana ve etkileşim etkilerinin belirlenmesi ve eniyilenmesi için YYY yönteminin sık kullanılan bir türü olan MKT kullanılmıştır. Başlangıç pH, H_2O_2 miktarı ve Fe^{+2} miktarı çalışmada kullanılacak olan ve Fenton sürecinin performansını etkileyen bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Deney tasarımında yanıt olarak da toplam KOİ giderimi, KOİ oksidasyon, koagülasyon ve mineralizasyon giderimleri, humik (humusla ilgili) madde miktarı giderimi ve çamur hacim oranı direkt olarak hesaplanmış veya ölçülmüştür. Gerçekleştirilen analizler sonucunda R^2 değerleri 0,9489 ile 0,9988 arasında değişen 6 modelin kullanabileceği belirlenmiştir. Varyans analizi sonucunda başlangıç pH, H_2O_2 miktarı ve Fe^{+2} miktarı yanıtlar üzerinde etkili parametreler olarak

belirlenmiştir. Eniyileme sonucunda başlangıç pH 3,64, Fe^{+2} miktarı 100 mM, H_2O_2 miktarı 240 mM olarak bulunmuştur. Deneyle sonucunda toplam KOİ giderimi %71,81, , KOİ oksidasyon, koagülasyon ve mineralizasyon giderimleri, humik (humusla ilgili) madde miktarı giderimi ve çamur hacim oranı sırasıyla %46,22, %25,80, %63,81, %91,53 ve 3,50 ml/mM olarak bulunmuştur.

Ahmadi et al. (2005) Fenton sürecinin zeytin yağı değirmeni atıksularından organik kirleticilerin giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması için MKT'yi kullanmıştır. Çalışmada, 6 eksen nokta ve bir merkez noktadan oluşan 2^3 tam faktöriyel tasarım kullanılmıştır. Deneysel tasarımı için belirlenen bağımsız değişkenler H_2O_2 miktarı-Fe(II) miktarı oranı, pH ve atıksu miktarıdır. Bu üç bağımsız değişkenin KOİ, toplam fenolik (TF), renk ve kıvam giderimi yanıtlarına etkileri ikinci dereceden polinomal bir regresyon modeli kullanılarak değerlendirilmiştir. Varyans analizi sonucu elde edilen 0,902 - 0,998 arası R^2 değerleri modelin deneysel verilere uygun olduğunu göstermiştir. H_2O_2 miktarı-Fe(II) miktarı oranının 4 bağımlı değişken üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca pH'nın da hem kirletici gideriminde hem de toplam fenolik gideriminde oldukça önemli olduğu anlaşılmıştır. KOİ, TF, renk ve kıvam giderimi için enbüyük giderimler sırasıyla %56, %100, %33 ve %32 olarak tahmin edilmiştir. Bu giderim yüzdelerinin elde edilebilmesi için eniyi koşullar H_2O_2 miktarı-Fe(II) miktarı oranı 8,33, pH 4 ve atıksu miktarı %70 olarak belirlenmiştir. Çalışmada bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkilerinin grafiksel gösterimi için yanıt yüzey grafiklerinden yararlanılmıştır.

Arslan-Alaton et al. (2008) Acid Blue 193 (AB193) ve Reactive Black 39(RB39) boyalarının atıksularından foto-Fenton süreci ile giderimini araştırmıştır. Başlangıç Fe^{+3} , H_2O_2 derişimleri, başlangıç KOİ ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenlerinin renk, KOİ ve TOK giderimi yanıtları üzerindeki etkileri YYY kullanılarak araştırılmıştır. Çalışmada YYY'nin yaygın kullanılan bir türü olan MKT kullanılmıştır. AB193 boyası için eniyi koşullar başlangıç $KOİ \leq 200$ mg/L olduğunda $Fe^{+3} = 1,5$ mM, $H_2O_2 = 35$ mM ve reaksiyon süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında renk giderimi %98 , KOİ giderimi %78 ve TOK giderimi %59 elde

edilmiş ve sonuçların model tahminlerine uyumlu olduğu görülmüştür. Aynı modelin RB39 boyası içinde başarılı bir şekilde uygulandığı belirtilmiştir.

Zhu et al. (2011) bu çalışmada biyolojik olarak işlem görmüş kok kömürü atıksularının giderimi için Fenton ve elektro-Fenton süreçlerini uygulamıştır. Her iki sürecin tasarlanması ve performanslarının eniyilenmesi için Box-Behnken deney tasarımı yöntemi kullanılmıştır. çalışmada 3 düzeyli 4 faktörden oluşan Box-Behnken tasarıma göre düzenlenmiş 29 deney yer almaktadır. Düzeyler düşük(-1), orta (0), yüksek (1) şeklindedir. Bu 29 deneyin içinde 4 faktöründe 0 düzeyinde olduğu 5 merkez nokta bulunmaktadır. Çalışmada etkileri araştırılan bağımsız değişkenler başlangıç pH, reaksiyon süresi, Fe^{+2} miktarı ve H_2O_2 / Fe^{+2} yoğunluğu olarak belirlenmiştir. Çalışmada bağımlı değişken (yanıt) TOK giderim verimi seçilmiştir. Seçilen bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki ana ve etkileşim etkileri değerlendirilmiştir. Fenton süreci için eniyi parametre değerleri pH 4, reaksiyon süresi 1,2 s, $H_2O_2-Fe^{+2}$ yoğunluğu ise 40 mM olarak belirlenmiştir. Elektro-fenton süreci için de eniyi koşullar pH 4, reaksiyon süresi 1,8 s, Fe^{+2} 0,6 mM ve 3,7 mA/cm² mevcut yoğunluk olarak belirlenmiştir. Fenton süreci ve elektro-Fenton süreci için TOK giderimleri sırasıyla %75 ve %55 olarak bulunmuştur. Çalışma sonucunda YYY yönteminin bu sürecin tasarımı ve eniyilenmesi için uygun olduğu belirtilmiştir.

Dopar et al. (2010) bu çalışmada endüstriyel atıksuların arıtımı için foto-Fenton sürecini kullanmıştır. Foto-fenton sürecinden önce karanlık--Fenton süreci ön arıtım yöntemi olarak kullanılmıştır. Etkilerini araştırmak için farklı UV kaynakları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Sürece etki eden bağımsız değişkenler başlangıç pH, demir katalizör ve oksidant derişimi olarak belirlenmiştir. Bağımlı değişken olarak da toplam organik karbon miktarı seçilmiştir. Bu değişkenlerin ana ve etkileşim etkilerinin araştırılması için 3 seviyeli 3 faktörden oluşan Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Ayrıca etkilerin görüntülenmesi için yanıt yüzey grafikleri de kullanılmıştır. UV ışın kaynağı çeşidine bağlı olarak oksalat madde varlığının süreç verimliliğini son derece etkilediği görülmüştür. Analiz sonucunda eniyi koşullar UV-C kaynağı kullanıldığında başlangıç pH 3,88, Fe^{+2} 5,01 mM ($Fe^{+3} = 8$ mM ile birlikte) ve H_2O_2 miktarı 30 mM olarak belirlenmiştir. UV-A kaynağı kullanıldığında ise eniyi

koşullar pH 1,9, Fe^{+2} 8,39 mM ($Fe^{+3} = 8$ mM ile birlikte) ve H_2O_2 miktarı 30 mM olarak belirlenmiştir.

Azami et al. (2011) metil orange boyasının atıksulardan giderimini YYY yöntemlerinden MKT'yi kullanarak optimize etmiştir. Çalışma kapsamında eksen noktalarla birlikte 5 düzey 4 faktörden oluşan merkez noktada 4 tekrarlı 28 deneylik ($2^4=16 + 8$ (eksen nokta) + 4 (merkez nokta)) bir tasarım kullanılmıştır. Tasarımda kullanılan 4 faktör başlangıç $Fe(II)$, H_2O_2 , oksalat derişimleri ve reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Yanıt olarak ise renk giderimi seçilmiştir. Matematiksel model oluşturulduktan sonra YYY eniyi koşulları kullanmak için kullanılmıştır. Eniyi koşullar başlangıç $Fe(II)$ derişimi 0,25 - 0,35 mM, başlangıç H_2O_2 derişimi 5-17 mM, başlangıç oksalat miktarı 4-9 mM ve reaksiyon süresi 50-80 d olarak belirlenmiştir. Bu koşullar kullanıldığında metil orange boyasının atıksulardan %79,87 giderimi sağlanmıştır.

Barbusinski and Fajkis (2010) bu çalışmada sabun yapımında sabun stoğundan fosfolipid bakımından zengin kolza yağı ayırma sonucu oluşan ön işlem görmüş atıksulardan toplam fosfor (TF) ve KOİ giderimini Fenton süreci kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta atıksuda yüksek miktarda TF (108 mg/L) ve KOİ (1488 mg/L) bulunmaktadır. Matematiksel modelde kullanılacak bağımsız değişkenler başlangıç H_2O_2 derişimi(X_1), Fe^{+2} / H_2O_2 mol oranı(X_2), başlangıç sıcaklık(X_3), pH(X_4) olarak belirlenmiştir. TF ve KOİ giderim verimi ise modelin bağımlı değişkenleri olarak kullanılmışlardır. Oluşturulan modelin matematiksel analizi sonucunda test edilen bütün değişkenlerin KOİ giderimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Fakat başlangıç pH seviyesinin TF giderimi üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür. Fenton süreci için eniyi koşullar $X_1 = 4,5$ g/L, $X_2 = 0,1$, $X_3 = 30$ °C ve $X_4 = 9$ olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda TF'yi 1,05 mg/L'ye KOİ'yi 132,1 mg/L'ye düşürmek mümkün olmuştur.

Li and Su (2011) bu çalışmayı acid chrome dark blue boyasının Fenton süreci ile gideriminde etkili olan operasyonel koşulların etkilerini araştırmak için gerçekleştirmiştir. Çalışmada bağımsız değişken olarak pH, $FeSO_4$ ve H_2O_2 derişimi belirlenmiştir. Renk giderimi verimi yanıt değişkeni olarak seçilmiştir. Parametrelerin

eniyilenmesinde 3 düzeyli 3 faktörden oluşan Box-Behnken YYY yöntemi kullanılmıştır. Deneyle sonucunda renk giderim hızının FeSO_4 miktarıyla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Fakat FeSO_4 miktarı 5 ml geçtiğinde hızın azaldığı gözlemlenmiştir. H_2O_2 miktarı da 0,4 ml'den fazla olduğunda giderim oranında artış olmadığı görülmüştür. Analizler sonucunda pH faktörünün etkisi anlamsız bulunmuş; fakat pH 2 olduğunda 30 dakikada %98,5, pH 4 ve 5 olduğunda ise 30 dakikada %88,1 ve %80,6 renk giderimi elde edilmiştir. FeSO_4 ve H_2O_2 derişimi, reaksiyon süresi ve (FeSO_4 derişimi-reaksiyon süresi) etkileşim etkisi anlamlı faktörler olarak belirlenmiştir. Modelin R^2 değeri 0,9915 olarak elde edilmiştir. Eniyi koşullar FeSO_4 miktarı 3,68 ml, H_2O_2 derişimi 0,30 ml ve reaksiyon süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda Box-Behnken tasarımının acid chrome dark blue boyasının fenton süreci ile renk gideriminin eniyilenmesi için güvenilir ve etkili bir yöntem olduğu söylenmiştir.

Rodrigues et al. (2008) Procion Deep Red H-EXL gran reaktif azo boyasının atıksulardan fenton süreci ile gideriminin deney tasarımı kullanılarak optimizasyonu üzerinde çalışmıştır. Çalışmada bağımsız değişkenler sıcaklık, başlangıç hidrojen peroksit ve demir iyonu derişimi olarak seçilmiştir. pH 3,5, boya derişimi 100 mg/L olarak tüm deneylerde sabit tutulmuştur. Merkez noktada 3 tekrarlı, 6 eksen noktalı 2 düzeyli 3 faktör (2^3) olmak üzere toplam 17 deneyden oluşan MKT yaklaşımı kullanılmıştır. 120 dakika sonundaki toplam organik karbon (TOK) miktarı yanıt olarak kullanılmıştır. Etkileşimlerin görüntülenmesi için yanıt yüzey grafikleri kullanılmıştır. Eniyileme gerçekleştirilmiş ve %57,9 TOK giderimi elde edilmiştir.

Kasiri et al.(2008) C.I Acid Red 14 azo boyasının heterojen foto-Fenton süreciyle renk gideriminin eniyilenmesinde YYY yöntemi ve yapay sinir ağı yöntemi kullanmıştır. Fe-ZSM5 heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışmada merkez noktada 5 tekrarlı, 8 eksen noktasına sahip 2 düzeyli 4 faktör olmak üzere toplam 29 deneyden oluşan MKT yaklaşımı kullanılmıştır. Katalizör miktarı, başlangıç H_2O_2 derişimi ile boya derişiminin mol oranı (H değeri), başlangıç boya derişimi ve pH bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Analizler sonucunda hem YYY yöntemi hem de yapay sinir ağı yöntemiyle renk gideriminin temel olarak pH ve başlangıç

boya derişiminden etkilendiği belirlenmiştir. Diğer faktörlerin bu iki faktöre göre daha az etkiye sahip olduğu görölmüştür. YYY ile yapılan analizler sonucunda renk giderimi için tahmin edilen değer %99,38, gerçekteşen deneysel sonuç ise %97,86 olarak elde edilmiştir.

Diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada renk ve KOİ giderim davranışları bilinmeyen Burazol blue boyası kullanılmıştır. Katalizör olarak sepiolit maddesinin daha önce kullanılmamış olması bu çalışma açısından önemlidir. Sepiolit maddesinin ekonomik bir madde olması endüstrilerde yüksek hacimlerdeki atıksuların giderimi için son derece önemlidir. Ek olarak, renk ve KOİ giderimlerinin çekicilik fonksiyonları ile eş zamanlı olarak eniyilenmesi de bu çalışmanın önemini artırmaktadır.

5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK VE KOİ GİDERİMİNİN YÜZEY YANIT YÖNTEMİ İLE ENİYİLENMESİ

Çalışma kapsamında tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan Burazol Blue ED boyası içeren atıksulardan renk ve KOİ giderimi heterojen Fenton süreci ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler ilk olarak 2⁴ tam faktöriyel deney stratejisi doğrultusunda oluşturulan deney planına uygun olarak gerçekleştirilerek sonuçlar analiz edilmiştir. Daha sonra eğrisellik etkisinin dikkate alınması gerektiği düşünülerek deney planı YYY'de tasarım tiplerinden biri olan MKT doğrultusunda genişletilerek veriler ikinci dereceden bir modele uydurulmuş ve eniyileme gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde, deneylerin gerçekleştirilme adımları, kullanılan malzemeler, faktörlerin seçimi ve istatistiksel analizlere yer verilmiştir.

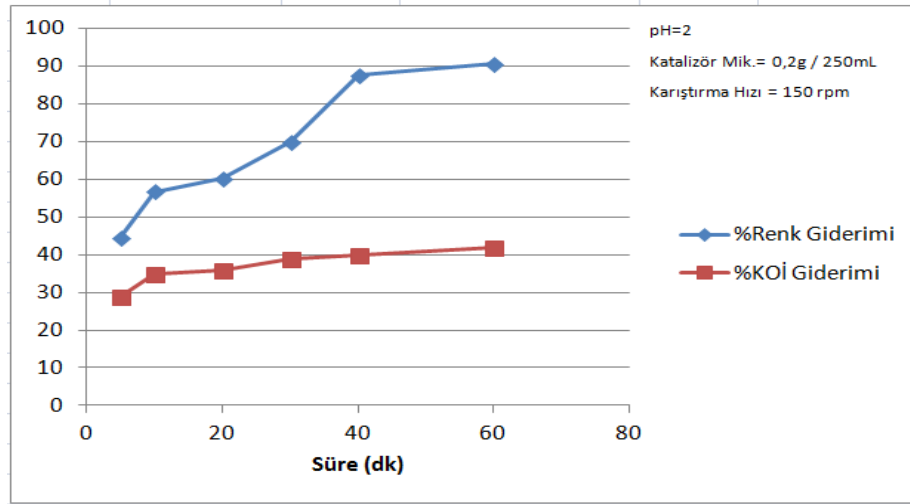
5.1. Çalışmanın Adımları

Çalışma kapsamında sırasıyla aşağıdaki adımlar gerçekleştirilmiştir:

- Renk ve KOİ gideriminde etkili olan pH, katalizör miktarı, H₂O₂ ve başlangıç boya derişimi, karıştırma hızı gibi kritik faktör ve düzeylerinin alabileceği değer aralıklarının belirlenebilmesi için ön denemelerin yapılması,
- Problemin yapısına ve tasarım tipine bağlı olarak ilgili deney planlarının oluşturulması,
- Deney planına uygun olarak ilgili deneylerin gerçekleştirilmesi,
- Yanıt değişkenler olarak kullanılacak olan KOİ ve renk giderim verimlerinin ölçümü,
- Sonuçların analizi, renk ve KOİ giderimini enbüyükleyecek modellerin araştırılması,
- Doğrulama deneylerinin yapılması (modelin geçerliliğinin test edilmesi)

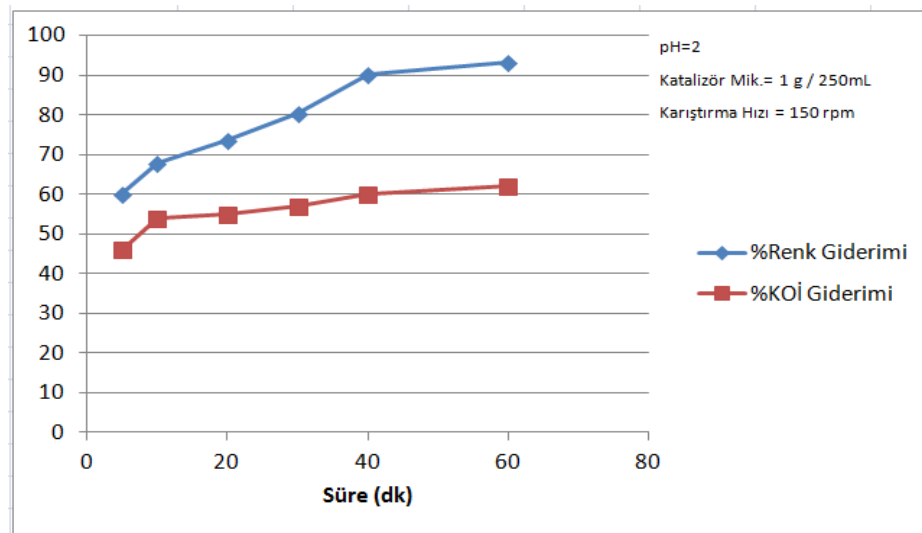
5.2. Ön deneme sonuçlarına ait grafikler

Çalışmaya başlamadan önce ön denemeler gerçekleştirilerek çalışmada kullanılacak olan faktör ve düzeyleri belirlenmiştir. Bu bölümde gerçekleştirilen ön deneme sonuçlarına ait grafiklere yer verilmiştir.



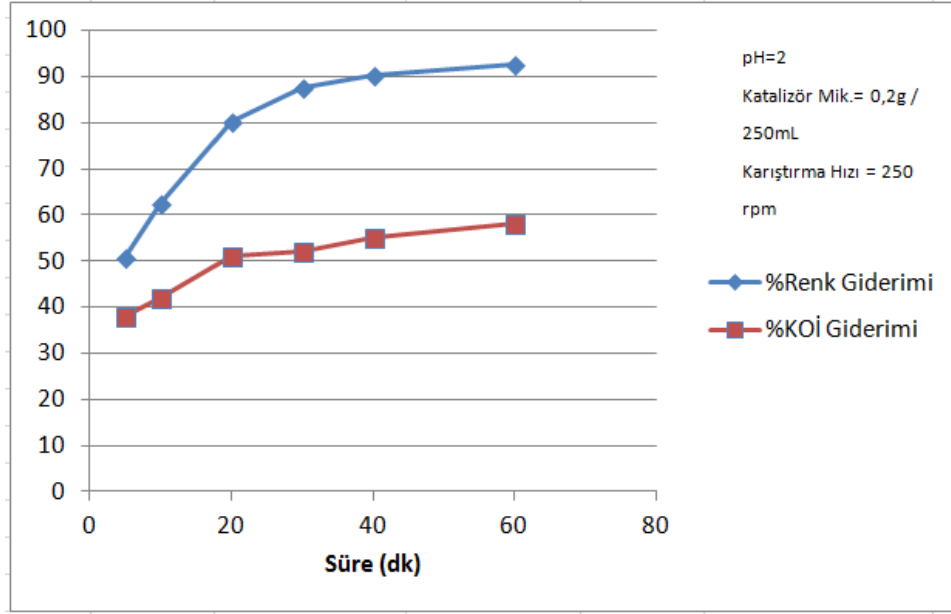
Şekil 5.1. Ön deneme grafiği

Grafiklerde pH, katalizör miktarı ve karıştırma hızı faktörleri belirli bir seviyede tutularak süre faktörünün renk ve KOİ giderim yüzdeleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

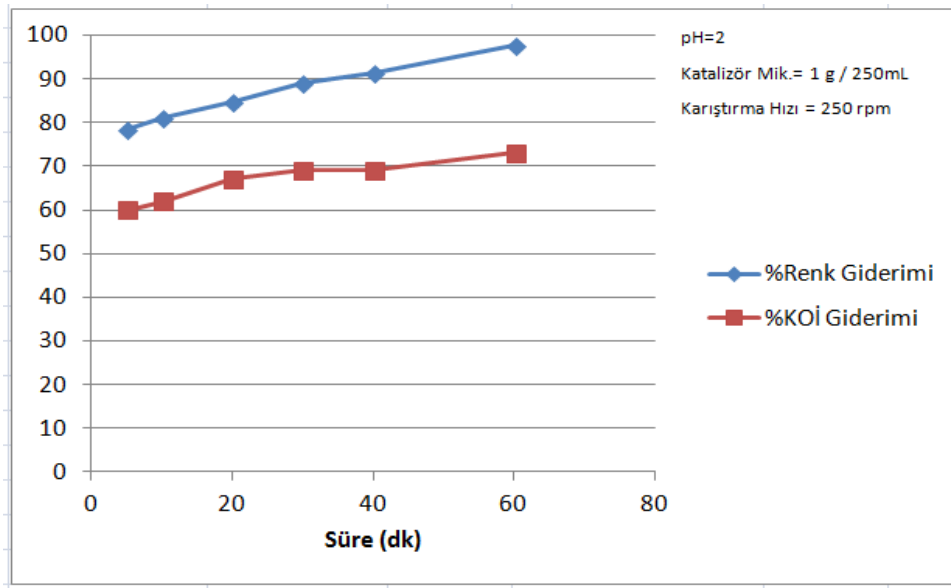


Şekil 5.2. Ön deneme grafiği

Oluşturulan bu iki grafikte farklı katalizör miktarı kullanılarak gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar yer almaktadır. Böylelikle bu iki grafik kullanılarak süre faktörünün yanı sıra katalizör miktarı faktörünün de giderim verimleri üzerindeki etkileri görülmektedir.



Şekil 5.3. Ön deneme grafiği



Şekil 5.4. Ön deneme grafiği

Şekil 5.3 ve 5.4'de yer alan grafiklerde karıştırma hızı 250 rpm olan deneylere ait sonuçlar yer almaktadır. Bu iki grafik şekil 5.1 ve şekil 5.2'deki grafiklerle karşılaştırıldığında da karıştırma hızının giderim verimleri üzerindeki etkileri anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen ön denemeler doğrultusunda deney tasarımında kullanılacak olan faktör ve düzeyler belirlenerek deney planları oluşturulmuştur.

5.2. Deney tasarımında kullanılan faktörler

Çalışmaya başlamadan önce ön deneme deneyleri gerçekleştirilerek renk ve KOİ gideriminde etkili olan ve deney tasarımında kullanılacak olan faktörler ve düzeyleri belirlenmiştir. Daha sonra ilk olarak 2 düzeyli 4 faktör (2^4) ve 4 merkez nokta olmak üzere toplam 20 deneyden oluşan tam faktöriyel deney planı oluşturularak deneyler bu plana uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

pH: Tekstil atıksuyu arıtımında pH, fenton süreci için çok önemli bir parametredir. Boyanın oksidasyon mekanizmasına direk etkisi vardır. Çünkü çözeltinin pH'ındaki değişim, Fe iyonlarının derişiminde de değişikliğe neden olmakta ve oksidasyondan sorumlu OH⁻ radikallerinin oluşum hızını sınırlandırmaktadır. Ayrıca heterojen fenton sisteminde katalizörden Fe'in ortama verilmesi asidik pH'larda daha iyi gerçekleşmekte ve sonuç olarak da giderim daha iyi olmaktadır. Gerçekleştirilen ön denemelerde pH=2'de %96'nın üzerinde sonuçlar elde edilirken pH=6'da oldukça düşük sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle pH=2 düşük düzey, pH= 6'da yüksek düzey olarak seçilmiştir.

Karıştırma hızı: Farklı karıştırma hızlarında kimyasal türlerin kütle transfer özelliklerinin farklı olması nedeniyle karıştırma hızı, renk ve KOİ giderimini etkileyen bir parametredir. Yapılan deneylerde karıştırma hızının etkisi düzeyleri 150 ve 250 devir/dk alınarak incelenmiştir.

Katalizör miktarı :Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından fenton reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızı

artmaktadır. Ancak belli bir konsantrasyona ulaşıldığında verim sabit kalmaktadır. Ön deneme sonuçları dikkate alınarak katalizör miktarı faktörünün düzeyleri 0,2 ve 1,0 g/250 mL olarak seçilmiştir.

Reaksiyon süresi: Reaksiyonun süresi arttıkça renk gideriminin de arttığı ön denemelerde görülmüştür. Bu nedenle süre de bir faktör olarak seçilmiştir. Yapılan ön deneme deneyleri sonucunda 40 dakikada renk giderimi tamamlanmışsa da KOİ gideriminin süreyle daha da artabileceği düşünülerek reaksiyon süresinin 60 dakika olarak alınmasına karar verilmiş ve düzeyler 10 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Özet olarak deney tasarımında kullanılan faktörler ve düzeyleri Çizelge 5.1'da görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.1 Deney tasarımında kullanılan faktörler ve düzeyleri

FAKTÖRLER	Düşük Düzey	Yüksek Düzey	Merkez Nokta
A: pH	2	6	4
B: Katalizör Miktarı (g/250 mL)	0,2	1	0,6
C: Karıştırma Hızı (rpm)	150	250	200
D: Süre (dk)	10	60	35

5.3. Deney Planının Oluşturulması

İlk olarak 2 düzeyli 4 faktör (2^4) ve 4 merkez nokta olmak üzere toplam 20 deneyden oluşan tam faktöriyel deney planı oluşturularak deneyler bu plana uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Tamamlanan deneylerin renk ve KOİ giderimleri ölçülerek 2 yanıtı sahip modelin istatistiksel analizi Design-Expert(7.0) programının 45 günlük deneme sürümü kullanılarak yapılmıştır. Oluşturulan doğrusal modelin deney planı ve sonuçları çizelge 5.2'deki gibidir.

Çizelge 5.2 Deney planı ve yanıt değerleri

Std	Run	Block	Factor 1 A:Ph	Factor 2 B:Katalizor Miktarı	Factor 3 C:Karıştırma Hızı	Factor 4 D:Süre	Response 1 RENK	Response 2 KOI
1	17	Block 1	2.00	0.20	150.00	10.00	57.87	35
2	7	Block 1	6.00	0.20	150.00	10.00	16.13	17
3	11	Block 1	2.00	1.00	150.00	10.00	68.63	55
4	20	Block 1	6.00	1.00	150.00	10.00	17.95	17
5	8	Block 1	2.00	0.20	250.00	10.00	61.28	50
6	5	Block 1	6.00	0.20	250.00	10.00	14.31	18
7	1	Block 1	2.00	1.00	250.00	10.00	80.98	68
8	19	Block 1	6.00	1.00	250.00	10.00	21.28	18
9	4	Block 1	2.00	0.20	150.00	60.00	90.53	42
10	9	Block 1	6.00	0.20	150.00	60.00	17.04	19
11	6	Block 1	2.00	1.00	150.00	60.00	94.31	62
12	3	Block 1	6.00	1.00	150.00	60.00	27.65	27
13	10	Block 1	2.00	0.20	250.00	60.00	92.12	58
14	13	Block 1	6.00	0.20	250.00	60.00	15.83	20
15	12	Block 1	2.00	1.00	250.00	60.00	97.35	72
16	16	Block 1	6.00	1.00	250.00	60.00	30.68	30
17	15	Block 1	4.00	0.60	200.00	35.00	19.77	20
18	2	Block 1	4.00	0.60	200.00	35.00	20.98	20
19	14	Block 1	4.00	0.60	200.00	35.00	25.53	24
20	18	Block 1	4.00	0.60	200.00	35.00	25.83	23

5.4. Deneylerin Gerçekleştirilmesi

Deneyel çalışmalar, tekstil endüstrisinde kullanım alanı oldukça fazla olan azo boya ile hazırlanmış sentetik boya çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda Bursa Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan Burboya fabrikasından temin edilen Burazol Blue ED isimli ticari kalitede boya kullanılmış ve 1 gram boyarmadde 1 litre saf suda çözülerek (1g/L), stok sentetik boya çözeltisi hazırlanmış deneyler bu çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında sıcaklık 23-25 C° 'de sabit tutulmuştur. Her deney için hazırlanan çözeltinin başlangıç boya derişimi de 100 ppm olarak sabit tutulmuştur.

5.4.1. Burazol Blue ED boyasının özellikleri

Çalışma kapsamında çalışılan reaktif Burazol Blue ED boyasının karakteristik yapısı ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

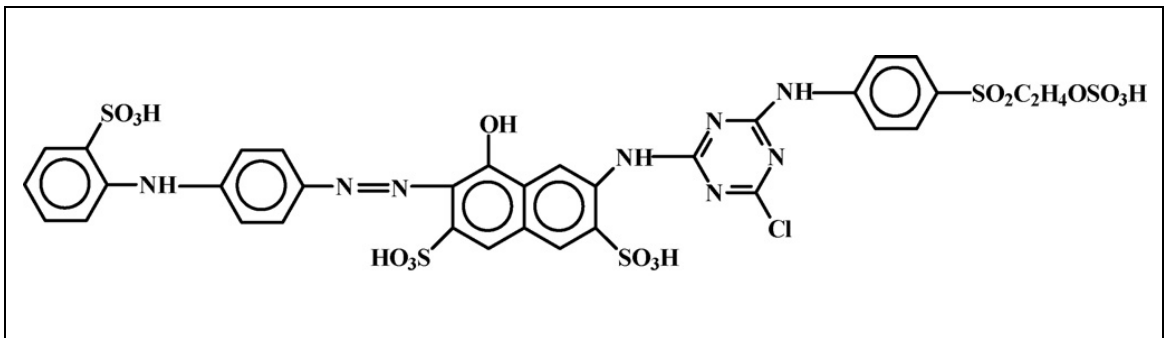
Burazol Blue ED

Molekül formülü: $C_{38}H_{41}N_8O_{16}S_5Cl$

Molekül ağırlığı: 1061.54 g/mol

Renk: Koyu mavi

λ max: 594 nm



Şekil 5.5 Burazol Blue ED boyasının kimyasal yapısı (Caner et al., 2009)

5.4.2. Katalizörün hazırlanması

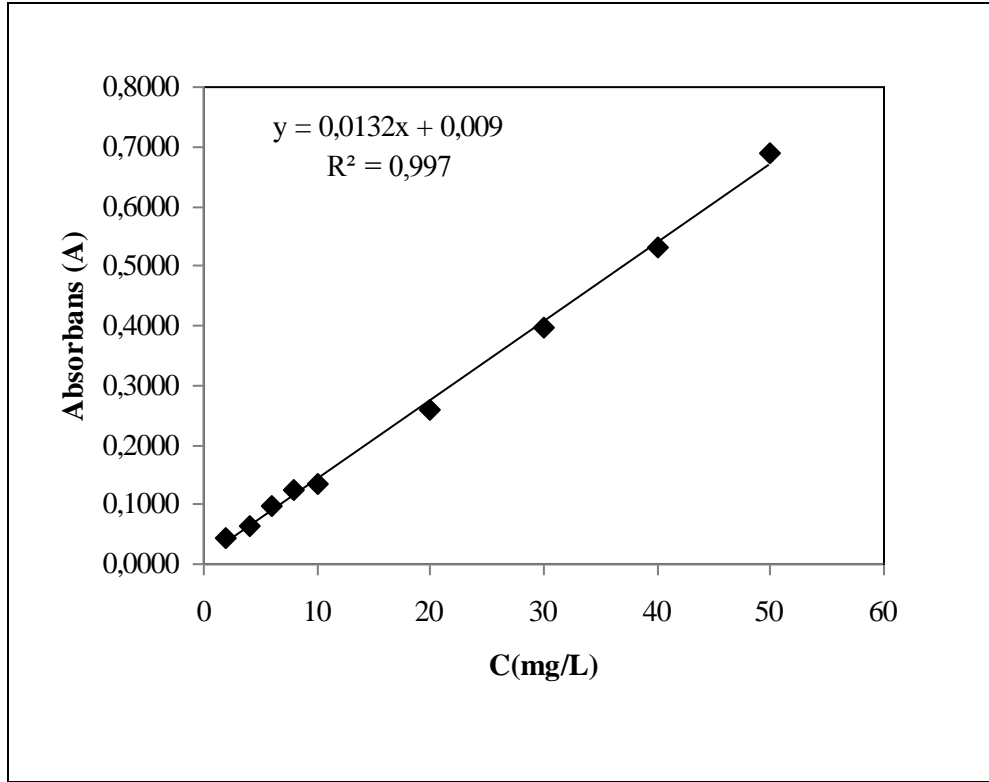
10 g sepiolit (tane boyutu 0.038–0.053 mm) 100mL 1 g/L Fe^{+3} içeren $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ çözeltisi içine koyulmuştur. Hazırlanan örnek çalkalayıcı cihazında $55^\circ C$ 'de ve 175 rpm devirde toplam 6 saat çalkalanmıştır. Karışan sepiolit demir çözeltisi filtrasyon işlemine tabi tutulup ve ayrılan demir yüklü sepiolit etüvde $105^\circ C$ sıcaklığında 1 gece kurutulduktan sonra deneylerde kullanılacak olan katalizör elde edilmiştir.

5.4.3. Heterojen Fenton deneylerinin gerçekleştirilmesi

Deneyler yapılırken ilk olarak boya çözeltisi hazırlanmıştır. Boya çözeltisi hazırlanırken 1g Burazol Blue boya tartılmış ve tartılan boya beherin içinde distile su ile azar azar çözdürülerek 1000 mL 'lik balon jojenin içine dökülmüştür. Tüm boya çözdürüldükten sonra balon jojenin içindeki çözelti distile su ile 1 litreye tamamlanarak boya çözeltisi hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen ön denemeler sonucunda boya derişimi 100 ppm olarak seçilmiştir. Bu doğrultuda, heterojen fenton reaksiyonu gerçekleştirilirken önceden hazırlanan boya çözeltisinden 100 mL alınarak 1000mL'lik balonjojenin içine konulmuştur. Daha sonra balonjojejin içindeki boya saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Deneye başlamadan önce hazırlanan 100 ppm'lik çözeltiden 350 mL alınarak çözeltinin PH 'ı deney planı doğrultusunda ön denemelerde belirlenen düzeyler olan 2, 4 ve 6 olacak şekilde 0,5 molar ve 2 molarlık H_2SO_4 asit ile PH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Daha sonra PH'ı ayarlanan çözeltiden 250 mL deney için 100 mL KOİ ölçümü giriş numunesi için ayrılmıştır. 250 mL çözelti ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya koyularak ve deney planında belirtilen karıştırma hızına ayarlanarak 26-28 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Çözeltinin sıcaklığı deneyler süresince termometre ile ölçülmüştür. Daha sonra yeterli sıcaklığa ulaşan çözeltiye deney planı doğrultusunda gerekli miktarda katalizör hassas terazide ölçülerek eklenmiştir. Katalizör eklenen çözelti 2 dk süre ile karıştırılmış ve ardından 0,5mM (0,0123 mL) H_2O_2 çözeltiye eklenerek reaksiyon süresi başlatılmıştır.

Reaksiyon için belirlenen süre dolduğunda otomatik pipetler ile 15 mL'lik numuneler alınarak 5000 rpm'de 5 dk süre ile santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan çözelti küvete koyularak UV-spektrofotometrede renk ölçümü gerçekleştirilmiştir. Okunan değerden daha önceden hazırlanan çözeltinin çeşitli derişimleri okutularak hazırlanan kalibrasyon doğru denklemi (Şekil 5.6) kullanılarak % renk giderimi hesaplanmıştır. Son olarak alınan numunelerin KOİ ölçümleri yapılmıştır. KOİ ölçümleri Kapalı reflüks yöntemi ve hazır KOİ kitleri kullanılarak yapılmıştır.

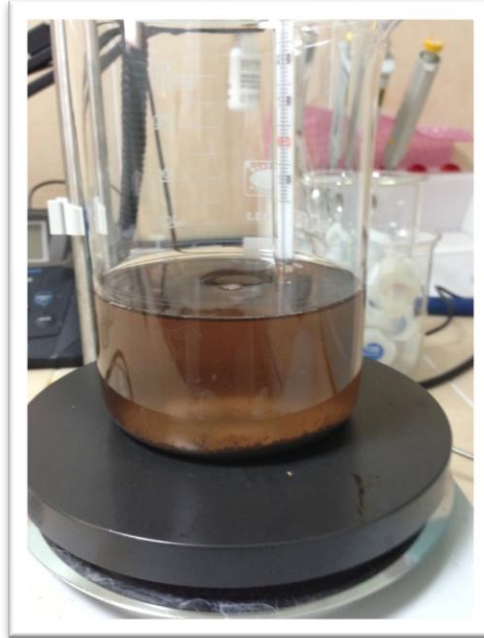


Şekil 5.6 Burazol Blue ED boyası için absorbansın boyarmadde konsantrasyonuna bağlı değişimi (kalibrasyon doğrusu)

Deneilerin gerçekleştirildiği sistem ve aynı zamanda atıksuyun başlangıç hali ile renk giderimi işlemi gerçekleştirilmiş hali şekil 5.7a ve 5.7b 'deki gibidir.



Şekil 5.7a Deney sistemi başlangıç durumu



Şekil 5.7b Deney sistemi son durum

5.4.4. KOİ ölçümlerinin gerçekleştirilmesi

Örneklerin KOİ ölçümleri Kapalı refluks yöntemi (APHA AWWA, 1992) ve hazır KOİ kitleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KOİ ölçüm adımları aşağıdaki gibidir:

- a) 10 ml atıksu örneği KOİ balonuna koyulur, aynı miktarda saf su şahit örnek olarak işleme alınır.
- b) Üzerine 0,2 g HgSO₄ ilave edilip karıştırıldıktan sonra 1 ml H₂SO₄ reaktifi ilave edilerek HgSO₄ çözünene kadar karıştırılıp soğutulur.
- c) 5 ml 0,05 N K₂CrO₇ çözeltisi ilave edilir ve karıştırılır.
- d) Kalan 14 ml H₂SO₄ KOİ balonunun ağzından ilave edilir.
- e) KOİ balonuna geri soğutucu bağlanır ve 148°C'de 2 saat kaynatılır.
- f) Süre bittiğinde KOİ balonu soğutulup, çözelti hacmi distile su ile iki katına kadar seyreltilip oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra 2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilir.
- g) Demir amonyum sülfat titrasyon çözeltisiyle titre edilir.
- h) Titrasyon dönüm noktası, mavi-yeşilden kırmızı kahverengiye doğru ilk renk değişimi olduğu an esas alınır ve titrasyon işlemi bitirilir.

KOİ işlemi aşağıdaki gibi formülize edilir.

$$\text{mg KOİ} / \text{L} = (\text{A}-\text{B}) \times \text{C} \times 8000 / \text{mL örnek}$$

A: Şahit örnek için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, mL

B: Örnek için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, mL

C: Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi (APHA, 1992).

5.4.5. Çalışmada kullanılan cihazlar

- Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı (Heidolph MR Hei standart): Ortam sıcaklığını istenen değerde sabit tutarken aynı zamanda çözeltinin istenilen hızda karışımını

sağlar.

- UV-Visible Spektrofotometre (Schimadzu UV-120-01): Boyarmadde çözeltisinin absorbans değerlerinin ölçülmesini sağlar.
- Etüv (Herarus): Sıcaklık ayarlaması yapılarak, kuruması istenilen malzemelerin kuruması sağlanır.
- pH metre (ORION STAR A211): Deneyle için pH ayarlanması ve ölçülmesinde kullanılır.
- Hassas Terazi (AND GF-3000): Deneylede kullanılan maddelerin tartılmasında kullanılır.
- Santrifüj Cihazı (Hettich): Bir sıvı içinde süspansiyon hatta emülsiyon halindeki katı parçacıklara merkezkaç kuvvet uygulayarak ayrışmalarını sağlar.
- Elek (Retsch AS 200) : Katalizörün hazırlanırken sepiolitin istenen partikül boyutuna elenmesinde kullanılır.

5.5. 2⁴ Tam Faktöriyel Deneme Düzeninde Renk Giderimi için ANOVA ve Regresyon Analizi

Renk giderimi için yapılan varyans analizi (ANOVA) geri eleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Varyans analizi tablosu Çizelge 5.3'teki gibidir. Analizde Prob > F değeri 0,05'ten küçük olan terimler anlamlı olarak kabul edilir ve modele dahil edilir. Varyans analizi tablosunda görüldüğü gibi modele PH (A), Katalizör Miktarı (B), Süre (D) ana terimleri ile PH-Süre (AD) etkileşim terimi dahil edilmiştir. Modelin F değerinin 255,78 olması ve p değerinin de 0,05'ten küçük olması modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Model için gerçekleştirilen uyum yetersizliği testi sonucunda F değeri 1,83 ve p değeri de 0,3386 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda modelde herhangi bir uyum yetersizliğinden bahsedilememektedir. Modelin R² değerleri de Çizelge 5.4'da görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.3 Renk giderimi için varyans analizi tablosu

ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	16357.68	5	3271.54	225.99	< 0.0001	significant
<i>A-Ph</i>	14532.30	1	14532.30	1003.88	< 0.0001	
<i>B-Katalizör</i>	339.66	1	339.66	23.46	0.0003	
<i>C-Karıştırma</i>	35.16	1	35.16	2.43	0.1431	
<i>D-Süre</i>	1009.33	1	1009.33	69.72	< 0.0001	
<i>AD</i>	441.21	1	441.21	30.48	< 0.0001	
Curvature	2370.75	1	2370.75	163.77	< 0.0001	significant
Residual	188.19	13	14.48			
<i>Lack of Fit</i>	159.27	10	15.93	1.65	0.3736	not significant
<i>Pure Error</i>	28.92	3	9.64			
Cor Total	18916.62	19				

Çizelge 5.4 Renk giderimi yanıtı için modelin R² değerleri

Std. Dev.	3.80	R-Squared	0.9886
Mean	44.80	Adj R-Squared	0.9843
C.V. %	8.49	Pred R-Squared	0.9757
PRESS	459.15	Adeq Precision	39.246

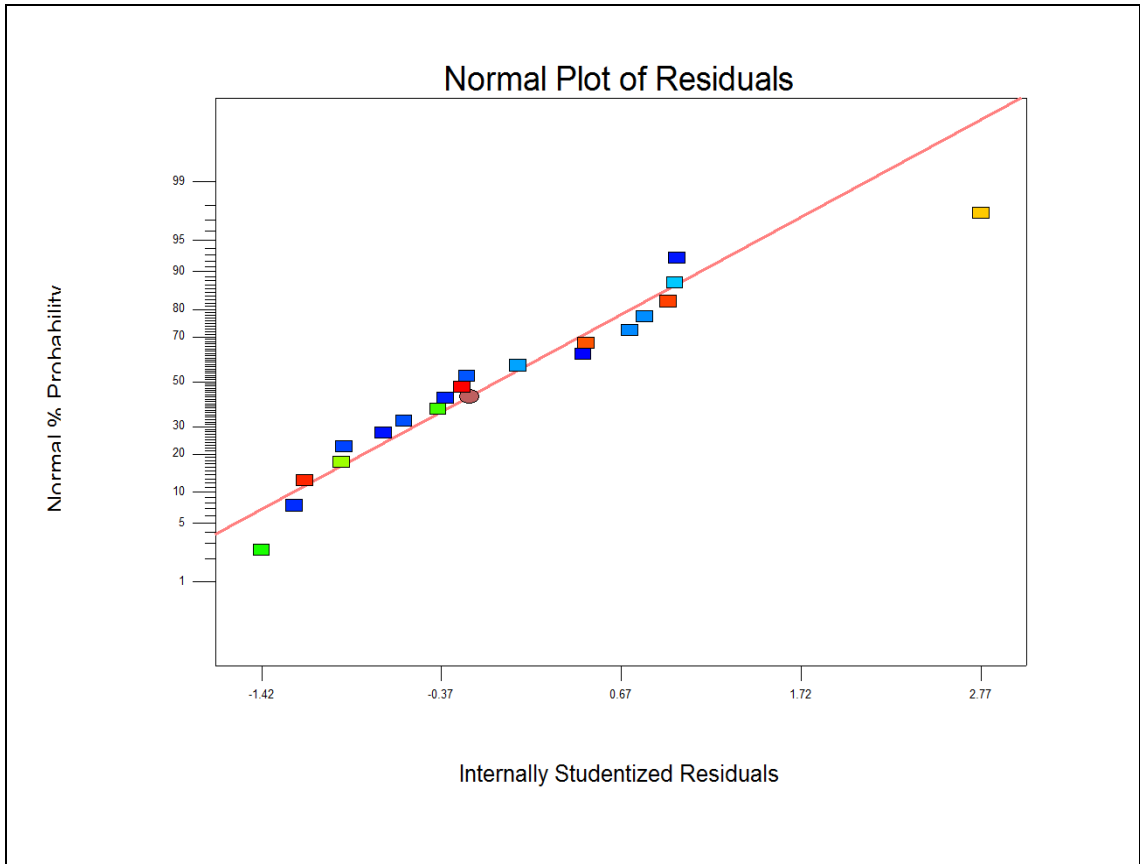
Renk giderimi yanıtı için doğrusal model ile elde edilen regresyon denklemi (5.1) şu şekildedir:

$$\begin{aligned}
 \text{RENK} = & 71,85700 - 11,39288 * \text{PH} + 11,51875 \\
 & * \text{Katalizör Miktarı} + 0,029650 \\
 & * \text{Karıştırma Hızı} + 0,73780 * \text{Süre} \\
 & - 0,10502 * \text{pH} * \text{Süre}
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Modelin R² değerlerinin 1'e yakın olması renk giderimindeki değişkenliğin ilgili faktörlerle açıklanabildiğini göstermektedir. Gerçekleştirilen varyans analizi sonucunda

C- karıştırma hızı faktörünün ana etkisinin anlamlı olmadığı görülmüştür fakat karıştırma hızı faktörünün de bir değer alması gerekliliğinden dolayı bu faktör de modele dahil edilmiştir. Bu noktaya kadar modelde bir sorun gözükmemektedir. Fakat, varyans analizi tablosunda dikkat çeken bir nokta eğrisellik (curvature) teriminin F değerinin 148,60 ve p değerinin $<0,0001$ olmasıdır. Modeldeki eğrisellik etkisi anlamlıdır ve modelde karesel terimler de yer almalıdır. Bu koşullar altında eğrisellik (curvature) etkisi anlamlı iken doğrusal bir modelin kullanılmasının doğru olmayacağı düşünülmüştür. Bu sebeple eğrisellik etkisinin anlaşılabilirdiği ve karesel terimlerin de modele dahil edilebildiği YYY'nin sık kullanılan bir türü olan MKT yönteminin kullanılması uygun bulunmuştur.

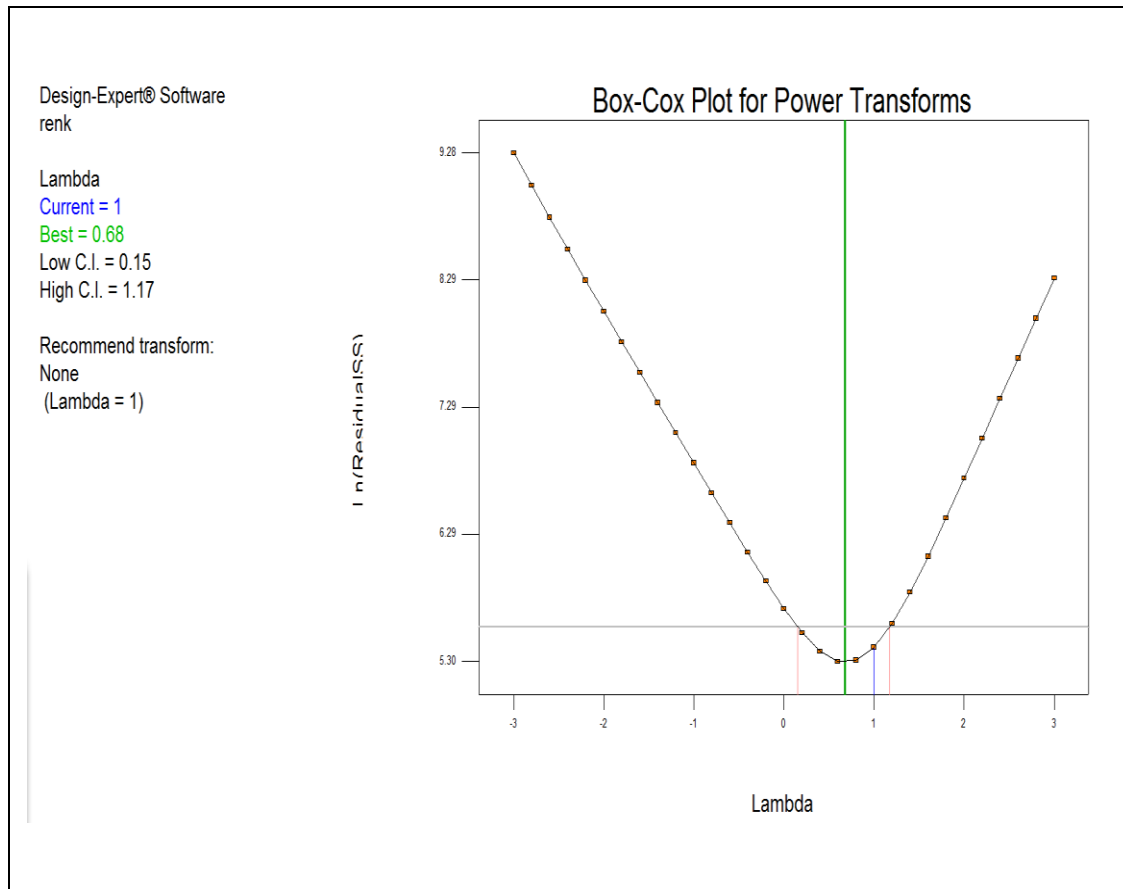
Ek olarak modelin normal dağılıma uygunluğu şekil 5.8'de yer alan standartlaştırılmış içsel artıklar grafiği ile kontrol edilmiştir.



Şekil 5.8. Renk giderimi yanıtı için standartlaştırılmış içsel artıklar grafiği

Grafikte görülen çizgiden sapmalar dönüşümle düzeltilmesi mümkün olan normal olmayan durumları göstermektedir. Grafikteki noktaların dağılımına bakılarak renk giderimi yanıtı için normallik koşulunun sağlandığı görülmektedir.

Ayrıca herhangi bir dönüşüme ihtiyaç olup olmadığının görülmesi için renk giderimi yanıt değişkeni için Box-Cox grafiği de (Şekil 5.9) incelenmiştir.



Şekil 5.9. Renk giderimi yanıtı için Box-Cox grafiği

Artıkların kareler toplamının doğal logaritması alınarak oluşturulan eğrinin en küçük noktası, önerilen en iyi lambda değerini göstermektedir (Buruk, 2012). Grafiğe ve sonuçlara bakıldığında lambda değerinin 1 ve en iyi değer tahmin aralığı sınırları içinde olduğu görülmektedir. Bu sebeple Design Expert programı tarafından herhangi bir dönüşüm önerilmemiştir.

5.6. 2⁴ Tam Faktöriyel Deneme Düzeninde KOİ Giderimi Yanıtı için Regresyon Analizi

KOİ giderimi yanıtı için gerçekleştirilen regresyon analizi sonucu elde edilen varyans analizi tablosu Çizelge 5.5'teki gibidir.

Çizelge 5.5 KOİ giderimi yanıtı için varyans analizi tablosu

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	5987.50	6	997.92	178.07	< 0.0001	significant
<i>A-Ph</i>	4761.00	1	4761.00	849.55	< 0.0001	
<i>B-Katalizör Mi</i>	506.25	1	506.25	90.33	< 0.0001	
<i>C-Karıştırma H</i>	225.00	1	225.00	40.15	< 0.0001	
<i>D-Süre</i>	169.00	1	169.00	30.16	0.0001	
<i>AB</i>	182.25	1	182.25	32.52	< 0.0001	
<i>AC</i>	144.00	1	144.00	25.70	0.0003	
Curvature	845.00	1	845.00	150.78	< 0.0001	significant
Residual	67.25	12	5.60			
<i>Lack of Fit</i>	54.50	9	6.06	1.42	0.4256	not significant
<i>Pure Error</i>	12.75	3	4.25			
Cor Total	6899.75	19				

KOİ giderimi yanıtı için oluşturulan modelde de PH (A), Katalizör Miktarı (B), Karıştırma Hızı (C), Süre (D) ana terimleri ile PH - Katalizör Miktarı (AB), PH - Karıştırma Hızı (AC) etkileşim terimleri anlamlı olup modele dahil edilmiştir. Model uyumsuzluğu anlamsız çıkmıştır. Renk giderimi yanıtında olduğu gibi KOİ giderimi yanıtı için oluşturulan modelde eğrisellik (curvature) etkisinin anlamlı olduğu gözükmemekte doğrusal bir model yetersiz kalmaktadır. KOİ giderimi yanıtı için elde edilen regresyon denklemi (5.2) de şu şekildedir:

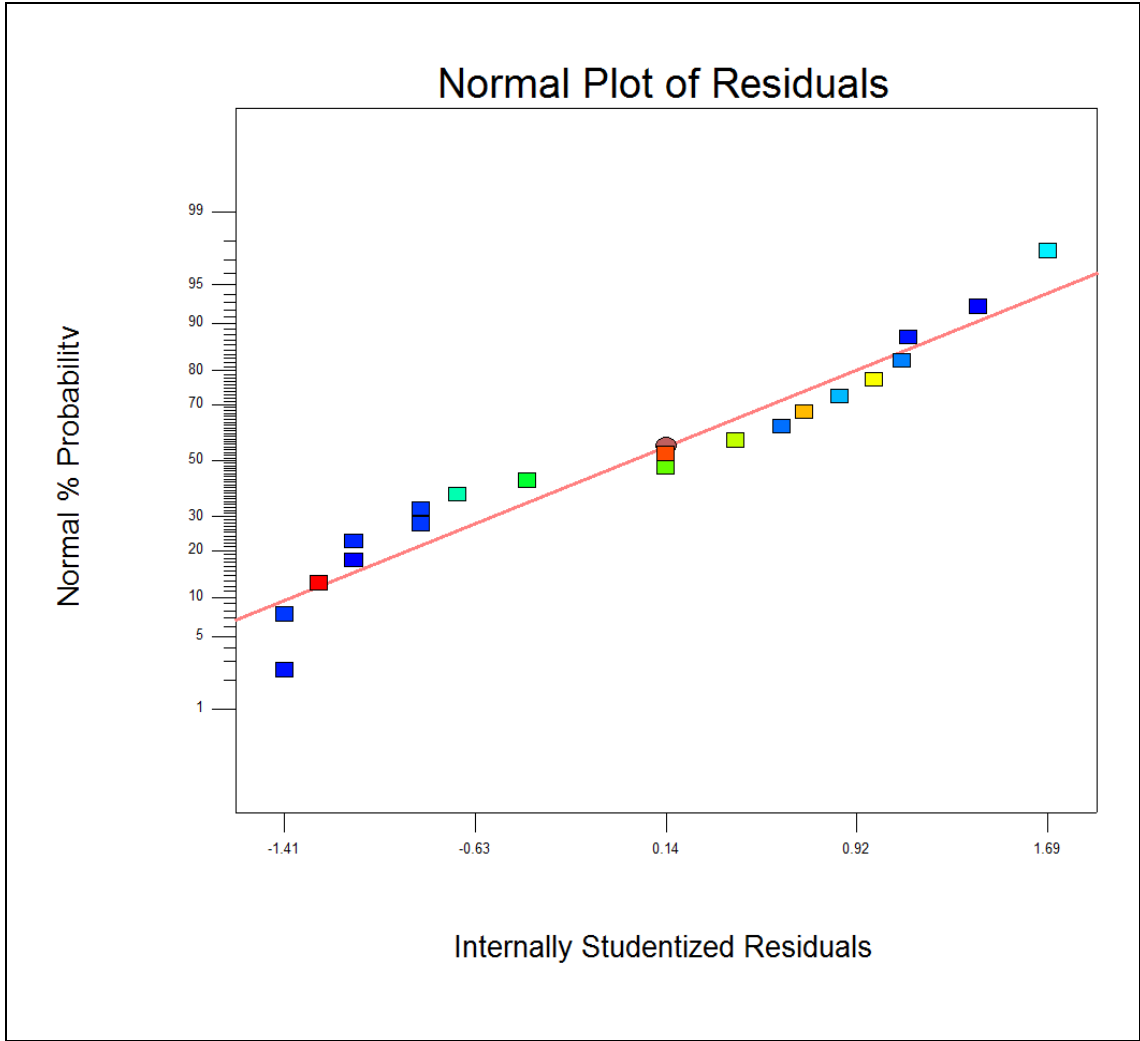
$$\begin{aligned}
KOİ = & 10,38 - 0.093750 * PH + 30,93750 \\
& * Katalizör Miktarı + 0,195 \\
& * Karıştırma Hızı + 0,13 * Süre \\
& - 4,21875 * PH * Katalizör Miktarı \\
& - 0,03 * PH * Karıştırma Hızı
\end{aligned} \tag{5.2}$$

KOİ giderimi yanıtı için de R^2 değeri Çizelge (5.6)'de görüldüğü gibi 1 e yakın istenilen düzeyde çıkmıştır.

Çizelge 5.6. KOİ giderimi yanıtı için modelin R^2 değerleri

Std. Dev.	2.37	R-Squared	0.9889
Mean	34.75	Adj R-Squared	0.9833
C.V. %	6.81	Pred R-Squared	0.9718
PRESS	194.91	Adeq Precision	39.907

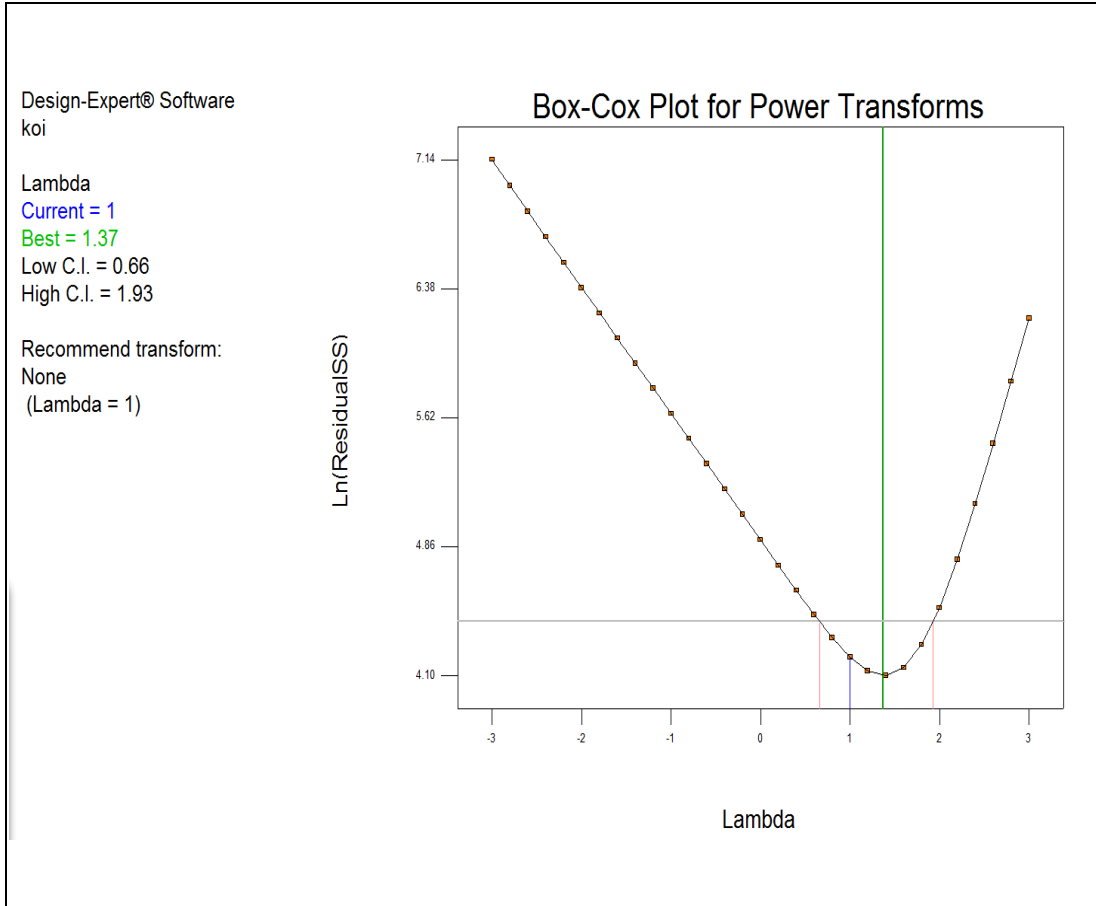
Renk giderimi yanıtında olduğu gibi KOİ giderimi yanıtında da modelin normal dağılıma uygunluğu Şekil (5.10)'de yer alan standartlaştırılmış içsel artıklar grafiği ile kontrol edilmiştir.



Şekil 5.10. KOİ giderimi yanıtı için standartlaştırılmış içsel artıklar grafiği

Grafikte görüldüğü gibi çizgiden olan sapmalar dönüşümle ile giderilebilecek normal olmayan durumlardır. Artıkların dağılımına bakıldığında normallik koşulunun sağlandığı görülmektedir.

Dönüşüme gerek olup olmadığının görülmesi için incelenen Box-Cox grafiği Şekil (5.11)'de yer almaktadır.



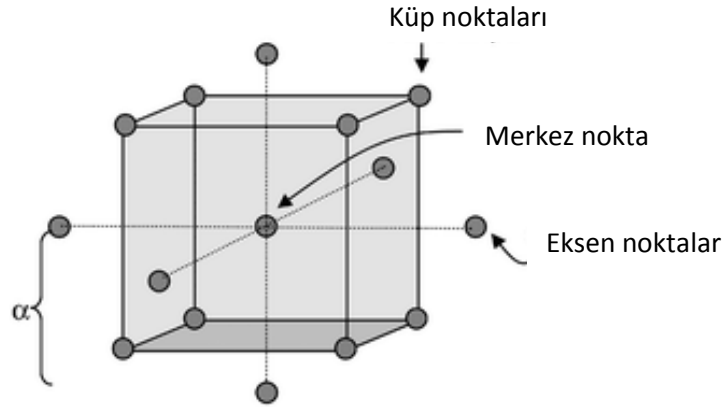
Şekil 5.11. KOİ giderimi yanıtı için Box-Cox grafiği

Grafiğe bakıldığında lambda değerinin 1 olduğu ve en iyi değer tahmin aralığı içinde yer aldığı görülmektedir. Herhangi bir dönüşüme gerek olmadığı görülmekte ve program tarafından önerilmektedir.

5.7. Merkezi Kompozit Tasarıma Geçiş

MKT’de 2 düzeyli k faktör için 2k kadar eksen (axial) ya da yıldız nokta gerekmektedir. Ek olarak tasarımda merkez noktalar da yer almaktadır. Bu durumda çalışmada kullanılan 2^4 faktöriyel deney için $2 \cdot 4 = 8$ eksen noktasına ihtiyaç duyulmaktadır. Oluşturulacak ikinci dereceden modelde ana etkiler ve birinci dereceden etkileşimler 2^4 denemesinden elde edilecektir. Modelin eğriselliği de merkez noktalar kullanılarak test edilecektir. Sonradan eklenen eksen noktalar ile de modeldeki karesel terimler tahmin edilecektir. MKT gerekli olan 8 eksen noktası için gerekli deneyler daha

sonra gerçekleştirilerek deney planına eklenmiştir. Şekil 5.12'de 2^3 MKT'ye ait küp şeklindeki çözüm kümesi görülmektedir. Çözüm kümesinde küpün 8 köşesi, merkez nokta (n tekrarlı) ve merkez noktadan α kadar uzaklıkta $2 * 3 = 6$ nokta yer almaktadır.



Şekil 5.12. 2^3 MKT gösterimi (www.rsc.org/ej/EM/2002/b110293c/b110293c-f1.gif)

Bu çalışmada kullanılan MKT'de 2^4 noktaya ilave olarak, merkez noktada 4 tekrar ve 8 eksen nokta (axial) olmak üzere toplam 28 deney yer almaktadır. 28 deney sonucunda elde edilen yanıt değerleri denklem (5.3) 'deki gibi karesel bir modele uydurulmuştur.

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j>i}^n \sum_{i=1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (5.3)$$

Bu karesel model n tane değişkenin lineer etkilerini, karesel etkilerini ve aralarındaki etkileşimlerini dikkate almaktadır. Bu modelde β_i parametresi faktörlerin ana etkilerini göstermektedir. β_{ii} parametresi de eğrinin şeklini belirtmektedir (karesel etki). Son olarak da β_{ij} , i ve j değişkenleri arasındaki etkileşim etkisini tarif etmektedir. En küçük kareler yöntemi ile regresyon analizi ile de ikinci derece modeldeki katsayılar tahmin edilerek regresyon denklemi oluşturulmaktadır. Oluşturulan denklem yardımı ile

de yanıtlar için tahmin sonuçları elde edilerek, tahminlerin doğruluğu, modelin tahmin etmede yeterli olup olmadığı kontrol edilmektedir.

5.7.1. Merkezi kompozit tasarım için hazırlanan deney planı

2^4 tam faktöriyel tasarım doğrultusunda yapılan deneylere eksen noktalarda gerçekleştiren deneyler eklenerek MKT için oluşturulan deney planı Çizelge 5.7'de yer almaktadır.

Bu deney planında 1 numaralı deneyden 16 numaralı deneye kadar olan deneyler 2^4 tam faktöriyel tasarıma ait deney planındaki deneyler ile örtüşmektedir. 17 numaralı deneyden 24 numaralı deneye kadar olan 8 deney ise MKT yer alan eksen noktalarıdır. 25 - 28 numaralı son 4 deney ise merkez noktada gerçekleştirilen tekrar deneyleridir.

Çizelge 5.7. MKT için deney planı

	Std	Run	Block	Factor 1 A:PH	Factor 2 B:Katalizör Mik	Factor 3 C:Karıştırma Hı	Factor 4 D:Süre	Response 1 RENK	Response 2 KOİ
	1	14	Block 1	2.00	0.20	150.00	10.00	57.87	35
	2	16	Block 1	6.00	0.20	150.00	10.00	16.13	17
	3	2	Block 1	2.00	1.00	150.00	10.00	68.63	55
	4	12	Block 1	6.00	1.00	150.00	10.00	17.95	17
	5	20	Block 1	2.00	0.20	250.00	10.00	61.28	50
	6	18	Block 1	6.00	0.20	250.00	10.00	14.31	18
	7	15	Block 1	2.00	1.00	250.00	10.00	80.98	68
	8	22	Block 1	6.00	1.00	250.00	10.00	21.28	18
	9	8	Block 1	2.00	0.20	150.00	60.00	90.53	42
	10	27	Block 1	6.00	0.20	150.00	60.00	17.04	19
	11	26	Block 1	2.00	1.00	150.00	60.00	94.31	62
	12	23	Block 1	6.00	1.00	150.00	60.00	27.65	27
	13	24	Block 1	2.00	0.20	250.00	60.00	92.12	58
	14	21	Block 1	6.00	0.20	250.00	60.00	15.83	20
	15	13	Block 1	2.00	1.00	250.00	60.00	97.35	72
	16	6	Block 1	6.00	1.00	250.00	60.00	30.68	30
	17	4	Block 1	1.00	0.60	200.00	35.00	95.83	68
	18	10	Block 1	7.00	0.60	200.00	35.00	18.57	17
	19	7	Block 1	4.00	-0.00	200.00	35.00	2.12	4
	20	25	Block 1	4.00	1.20	200.00	35.00	21.28	32
	21	1	Block 1	4.00	0.60	125.00	35.00	17.84	29
	22	19	Block 1	4.00	0.60	275.00	35.00	19.24	30
	23	11	Block 1	4.00	0.60	200.00	0.00	0	0
	24	3	Block 1	4.00	0.60	200.00	72.50	27.32	26
	25	5	Block 1	4.00	0.60	200.00	35.00	19.77	20
	26	9	Block 1	4.00	0.60	200.00	35.00	20.98	20
	27	17	Block 1	4.00	0.60	200.00	35.00	25.53	24
	28	28	Block 1	4.00	0.60	200.00	35.00	25.83	23

5.7.2 Renk giderimi yanıtı için model seçimi

Gerçekleştirilen Fenton deneyleri sonucunda elde edilen renk ve KOİ giderimi yanıtları sonuçları Design Expert programına girilerek analizler yapılmıştır. Renk giderimi yanıtı için sonuçlar programa girildiğinde model olarak karesel (quadratic) model önerilmiştir. Bu seçim çizelge 5.8 'da yer almaktadır.

Çizelge 5.8. Renk giderimi yanıt değişkeni için model seçimi

Lack of Fit Tests						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	8049.42	20	402.47	41.75	0.0052	
2FI	7555.12	14	539.65	55.98	0.0034	
<u>Quadratic</u>	<u>1077.74</u>	<u>10</u>	<u>107.77</u>	<u>11.18</u>	<u>0.0358</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	2.71	1	2.71	0.28	0.6329	Aliased
Pure Error	28.92	3	9.64			

Model Summary Statistics						
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	18.74	0.7052	0.6540	0.5785	11552.72	
2FI	21.12	0.7233	0.5605	0.2474	20625.62	
<u>Quadratic</u>	<u>9.23</u>	<u>0.9596</u>	<u>0.9161</u>	<u>0.8267</u>	<u>4748.47</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	2.81	0.9988	0.9922		+	Aliased

Çizelge 5.8 'de görüldüğü gibi programın önerisi ile yüksek R^2 , düşük standart sapma değerlerine sahip karesel (quadratic) model seçilmiştir.

5.7.3. Renk giderimi yanıtı için ANOVA ve regresyon analizi

Model seçimi gerçekleştirilen renk giderimi yanıt değişkenine ait varyans analizi tablosu Çizelge 5.9'de yer almaktadır.

Çizelge 5.9. Renk giderimi yanıt değişkeni için varyans analizi tablosu

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	26086.31	7	3726.62	56.50	< 0.0001	significant
A-PH	17449.35	1	17449.35	264.57	< 0.0001	
B-Katalizör Mikı	512.10	1	512.10	7.76	0.0114	
C-Karıştırma Hi.	32.52	1	32.52	0.49	0.4906	
D-Süre	1366.81	1	1366.81	20.72	0.0002	
AD	441.21	1	441.21	6.69	0.0176	
A ²	5684.96	1	5684.96	86.20	< 0.0001	
C ²	336.37	1	336.37	5.10	0.0353	
Residual	1319.08	20	65.95			
Lack of Fit	1290.16	17	75.89	7.87	0.0572	not significant
Pure Error	28.92	3	9.64			
Cor Total	27405.40	27				

Modelin F değerinin 56,50 ve Prob > F değerinin < 0,05 olması modelin anlamlığı olduğunu göstermektedir. Model terimleri için p değerlerine bakıldığında C-Karıştırma Hızı faktörü hariç hepsinin 0,05'den küçük olduğu görülmektedir. C-Karıştırma Hızı Faktörünün karesel etkisi (C²) anlamlı olduğu için hiyerarşik yapının korunması amacıyla C-Karıştırma Hızı faktörü anlamlı olmamasına rağmen modele dahil edilmiştir. Modelde çok sayıda anlamlı olmayan terimin yer alması halinde program tarafından modelin indirgenmesi önerilmektedir. Bu durumda çizelgede görüldüğü gibi A, B, D, AD, A², C² faktörleri kritiktir. Burada A, B, D ana etkileri, AD, A ve D terimlerinin etkileşim etkisini, A² ve C² terimleri de A ve C terimlerinin karesel etkilerini göstermektedir. Model için gerçekleştirilen uyum yetersizliği testi sonucunda uyum yetersizliği anlamsız çıkmaktadır. Modele ait R² değerleri Çizelge 5.10'de yer almaktadır.

Çizelge 5.10. Renk giderimi yanıt değişkeni modeli r^2 değerleri

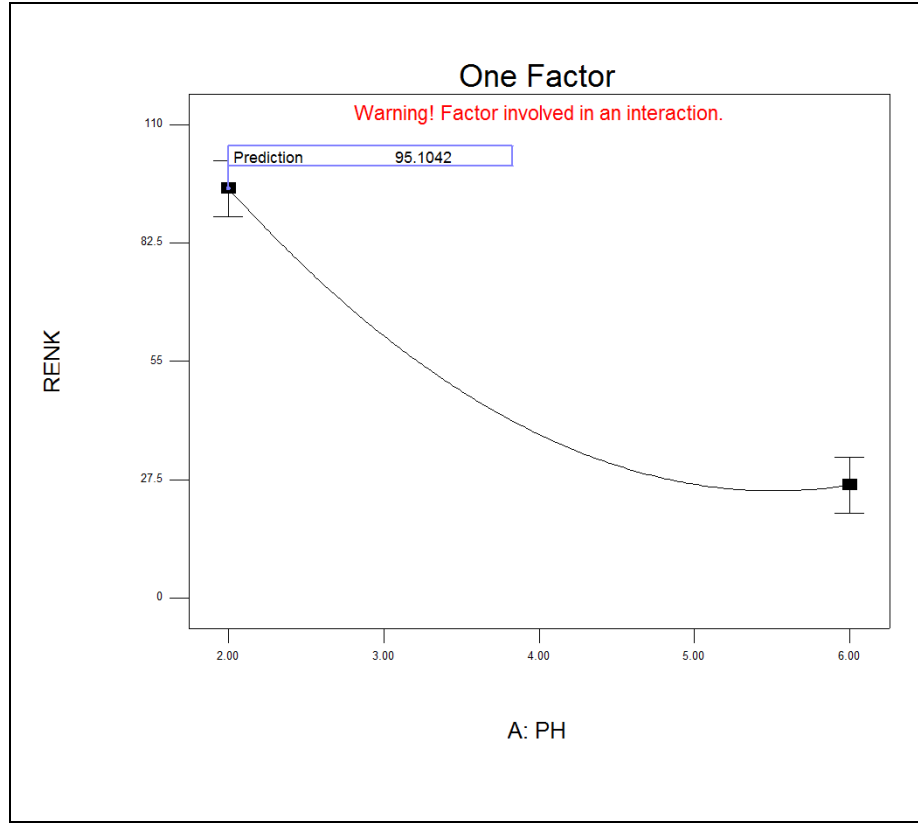
R-Squared	0.9519
Adj R-Squared	0.9350
Pred R-Squared	0.8833
Adeq Precision	24.502

Renk giderimi yanıtına ait regresyon denklemi denklem (5.4)'te gösterilmektedir.

$$\begin{aligned}
 \text{RENK} = & + 217,31313 - 56,32207 * \text{PH} + 12,49512 * \\
 & \text{Katalizör Miktarı} - 0,85849 * \text{Karıştırma Hızı} + 0,74906 * \\
 & \text{Süre} - 0,10503 * \text{PH} * \text{Süre} + 5,67630 * \text{PH}^2 + 2,20919\text{E-}003 \\
 & * \text{Karıştırma Hızı}^2
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Modele dahil edilen faktörlerin ana etkilerinin, etkileşim etkilerinin ve karesel etkilerinin yanıt değişkenine etkileri grafikler yardımı ile incelenmiştir.

pH (A) Faktörünün Ana Etkisinin Renk Giderimi Yanıtına Etkisi: pH faktörünün renk giderimi yanıt değişkenine etkisi Şekil 5.9.'da görülmektedir.



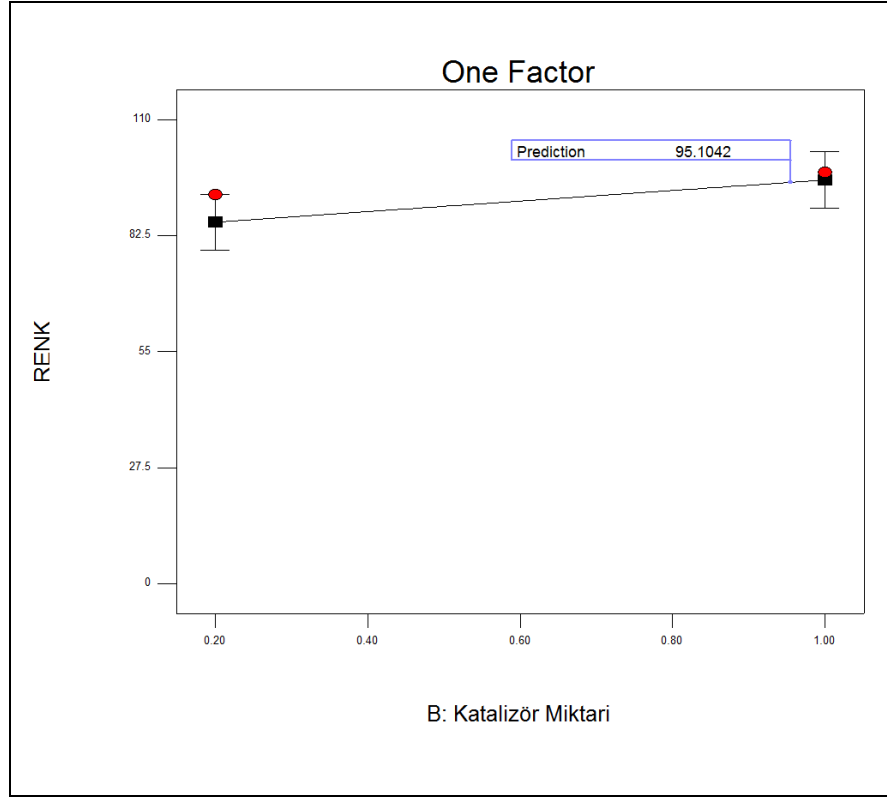
Şekil 5.13. A: pH faktörünün renk yanıtına etkisi

Şekil 5.13’da görüldüğü gibi pH arttıkça renk giderimi azalmaktadır. pH =2 düzeyinde en yüksek renk giderimi elde edilebilmektedir. PH = 6 düzeyinde ise renk giderimi en düşük seviyededir. Grafikteki eğrinin eğiminin yüksek olması faktörün kritikliğinin göstergesidir. Grafikte pH faktörünün etkileşimde olduğu uyarısı yapılmaktadır. Ayrıca pH faktörünün karesel etkiside mevcuttur. pH faktörü karesel etkiye sahip olduğu için grafiği eğri şeklindedir. pH faktörünün etkileşim etkisi de incelenecektir.

Katalizör Miktarı (B) Faktörünün Ana Etkisinin Renk Giderimi Yanıtına Etkisi:

Katalizör Miktarı faktörünün renk giderimi yanıt değişkenine etkisi Şekil 5.14’da görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi katalizör miktarı 0,2 g / 250mL 'den 1 g/ 250mL çıktığında renk gideriminin de arttığı görülmektedir. Katalizör Miktarı faktörünün yüksek düzeyi olan 1 g/250mL'de en yüksek renk giderimi elde edilmektedir. Katalizör

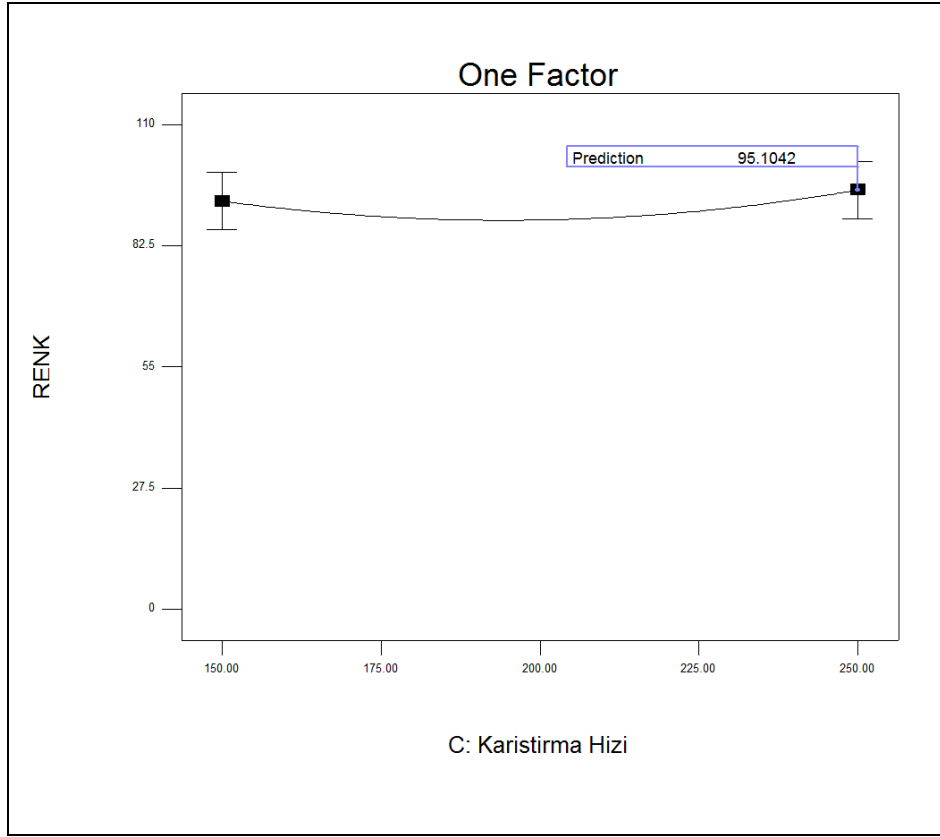
Miktarı faktörünün doğrusunun eğimine bakılarak kritikliğinin PH faktörü kadar yüksek olmadığı söylenebilir.



Şekil 5.14. B: Katalizör miktarı faktörünün renk yanıtı etkisi

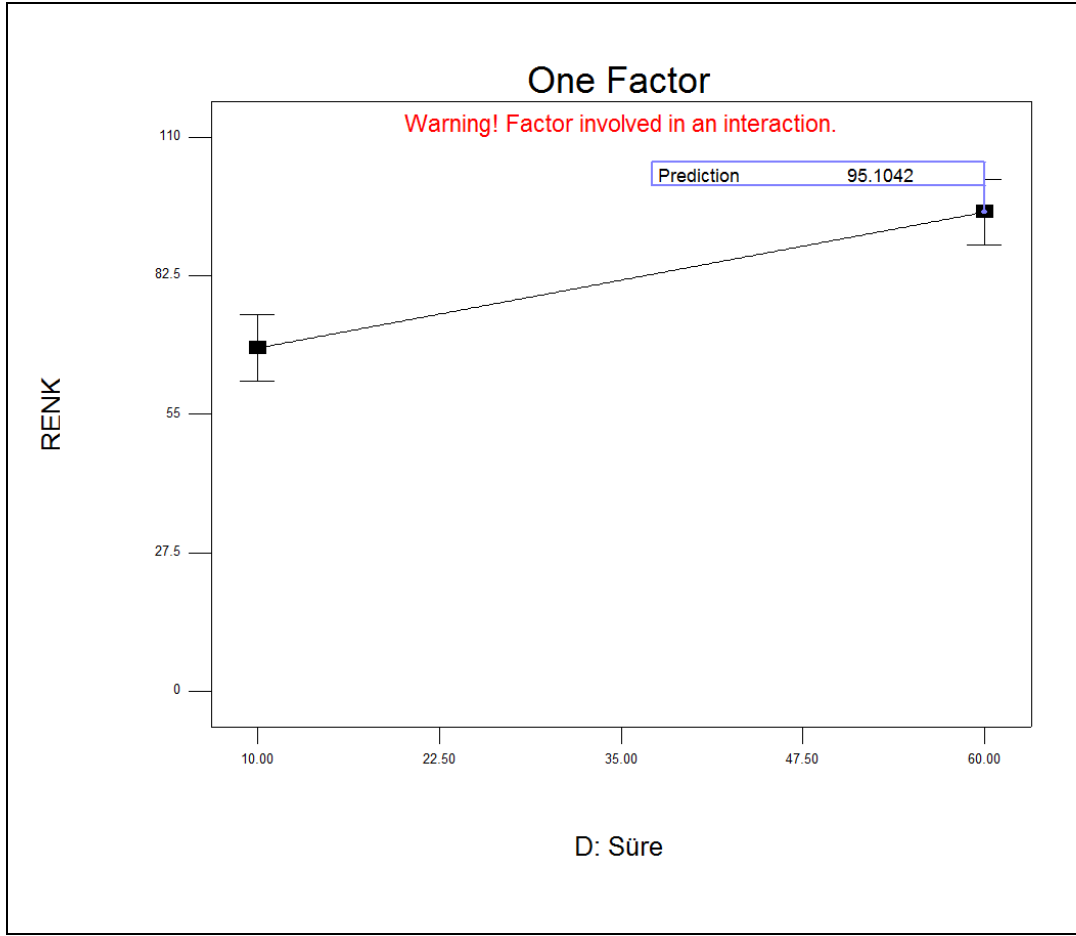
Karıştırma Hızı (C) Faktörünün Ana Etkisinin Renk Giderimi Yanıtına Etkisi:

Karıştırma Hızı faktörünün renk giderimi yanıtına etkisi Şekil 5.15'de görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi Karıştırma Hızı faktörü karesel etkiye sahiptir. Eğrinin paralelliğe yakın olması da faktörün kritik olmadığını göstergesidir. Zaten varyans analizi tablosunda da C: Karıştırma Hızı faktörünün anlamlı olmadığı, fakat C^2 karesel etkisinin anlamlı olmasından dolayı modeldeki hiyerarşiyi sağlamak amacıyla modele dahil edildiği görülmektedir.



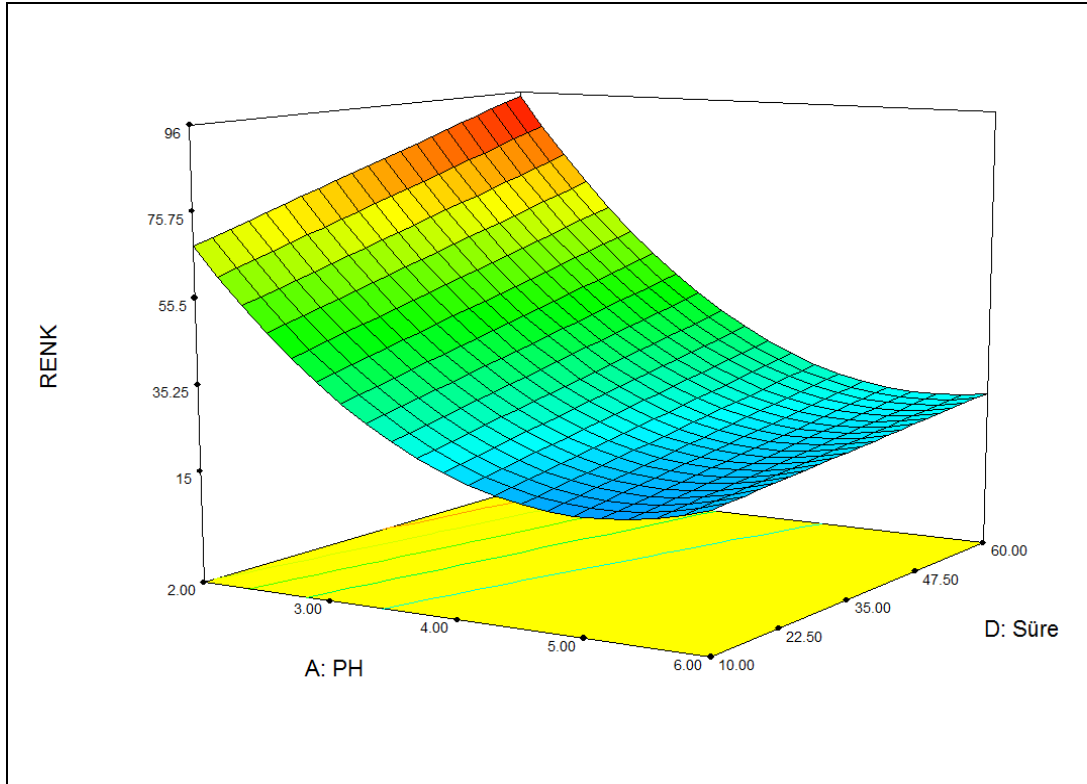
Şekil 5.15. C: Karıştırma hızı faktörünün renk yanıtına etkisi

Süre (D) Faktörünün Ana Etkisinin Renk Giderimi Yanıtına Etkisi: Süre faktörünün renk giderimi yanıtına etkisi Şekil 5.16'de görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi süre 10 dakikadan 60 dakikaya çıktığında renk giderimi sürekli olarak artmaktadır. Süre faktörünün etki doğrusunun eğimine bakılarak kritik olduğu söylenebilir. Süre faktörünün yüksek düzeyi olan 60 dakikada en yüksek renk giderimi elde edilmektedir. Grafikte Süre faktörünün etkileşime sahip olduğu uyarısı görülmektedir.



Şekil 5.16. D: Süre faktörünün renk yanıtına etkisi

*pH * Süre (AD) Etkileşim Etkisinin Renk Giderimi Yanıtına Etkisi:* Oluşturulan karesel modelde A*D etkileşim etkisi anlamlı bulunarak modele dahil edilmiştir. PH * Süre (A * D) etkileşim etkisinin yüzey grafiği şekil 5.17'deki gibidir. Grafikte en büyük noktanın PH faktörünün düşük, Süre faktörünün yüksek düzeyinde bulunduğu görülmektedir. Modelde bulunan A² ve C² karesel etkilerinin grafikleri A ve C faktörleri ile aynıdır. Karesel etkiler modelin eğriselliğini tariflemektedir.



Şekil 5.17. A * D etkileşiminin renk yanıtına etkisi

5.7.3. KOİ giderimi yanıtı için model seçimi

KOİ giderimi yanıtı için sonuçlar programa girildiğinde karesel model önerilmiştir. Bu seçim Çizelge 5.11’de yer almaktadır.

Çizelge 5.11. KOİ giderimi yanıtı için model seçimi

Lack of Fit Tests						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	2938.34	20	146.92	34.57	0.0068	
2FI	2597.59	14	185.54	43.66	0.0049	
<u>Quadratic</u>	<u>384.77</u>	<u>10</u>	<u>38.48</u>	<u>9.05</u>	<u>0.0480</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	2.25	1	2.25	0.53	0.5195	Aliased
Pure Error	12.75	3	4.25			

"Lack of Fit Tests": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

Model Summary Statistics						
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	11.33	0.7170	0.6678	0.5975	4197.53	
2FI	12.39	0.7497	0.6024	0.3675	6595.74	
<u>Quadratic</u>	<u>5.53</u>	<u>0.9619</u>	<u>0.9208</u>	<u>0.8264</u>	<u>1810.23</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	1.94	0.9986	0.9903		+	Aliased

Bu sonuçlar dikkate alınarak KOİ giderimi için de karesel modelin seçilmesi uygun görülmüştür. Karesel modelin R^2 değerleri yüksek, standart sapma değeri düşüktür.

5.7.4. KOİ giderimi yanıtı için ANOVA ve regresyon analizi

Model seçimi gerçekleştirilen KOİ giderimi yanıt değişkenine ait varyans analizi tablosu Çizelge 5.12'de yer almaktadır.

Çizelge 5.12. KOİ giderimi yanıt değişkeni için varyans analizi tablosu

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	9995.14	8	1249.39	54.83	< 0.0001	significant
A-PH	6061.28	1	6061.28	265.99	< 0.0001	
B-Katalizör Mikti	849.95	1	849.95	37.30	< 0.0001	
C-Karıştırma Hi.	184.50	1	184.50	8.10	0.0103	
D-Süre	392.99	1	392.99	17.25	0.0005	
AB	182.25	1	182.25	8.00	0.0107	
AC	144.00	1	144.00	6.32	0.0211	
A ²	1595.68	1	1595.68	70.02	< 0.0001	
C ²	430.95	1	430.95	18.91	0.0003	
Residual	432.97	19	22.79			
Lack of Fit	420.22	16	26.26	6.18	0.0795	not significant
Pure Error	12.75	3	4.25			
Cor Total	10428.11	27				

Varyans analizi tablosuna bakıldığında modelin F değerinin 54.83 ve p değerinin 0,05 'ten küçük olduğu yani modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Model terimlerinde de aynı şekilde p değeri < 0,05 olan terimler anlamlı olarak kabul edilmekte ve modele dahil edilmektedir. Bu doğrultuda A: PH, B: Katalizör Miktarı, C, Karıştırma Hızı, D: Süre, AB ve AC etkileşim etkileri, A² ve C² karesel etkileri modele dahil edilmiştir. Bu terimlerinin hepsinin p değerinin < 0,05 olduğu görülmektedir. Model uyum eksikliği anlamsız çıkmış, modelde herhangi bir uyum eksikliği görülmemiştir. Modelin R² değerleri çizelge 5.13'de yer almaktadır.

Çizelge 5.13. KOİ giderimi yanıt değişkeni için R² değerleri

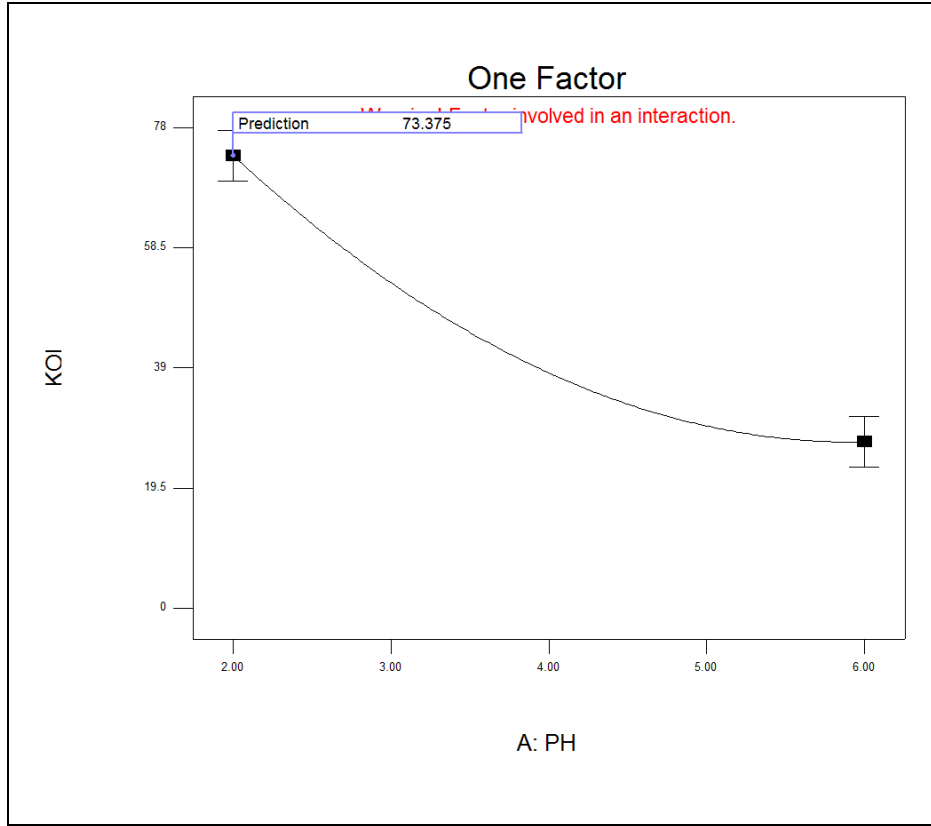
R-Squared	0.9585
Adj R-Squared	0.9410
Pred R-Squared	0.9139
Adeq Precision	24.149

Modelin R² değerleri oldukça yüksektir. KOİ gideriminin tahminlenmesinde modelin kullanılmasında bir sakınca gözükmemektedir. Regresyon analizi sonucu KOİ giderimi yanıtı için oluşturulan denklem eşitlik (5.5)'de verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{KOİ} = & +139,34995 - 24,12456 * \text{PH} + 32,97256 * \text{Katalizör} \\
 & \text{Miktarı} - 0,82022 * \text{Karıştırma Hızı} + 0,176939 * \text{Süre} - \\
 & 4,21875 * \text{PH} * \text{Katalizör Miktarı} - 0,03 * \text{PH} * \text{Karıştırma} \\
 & \text{Hızı} + 3,00728 * \text{pH}^2 + 2.50054\text{E-}003 * \text{Karıştırma Hızı}^2
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

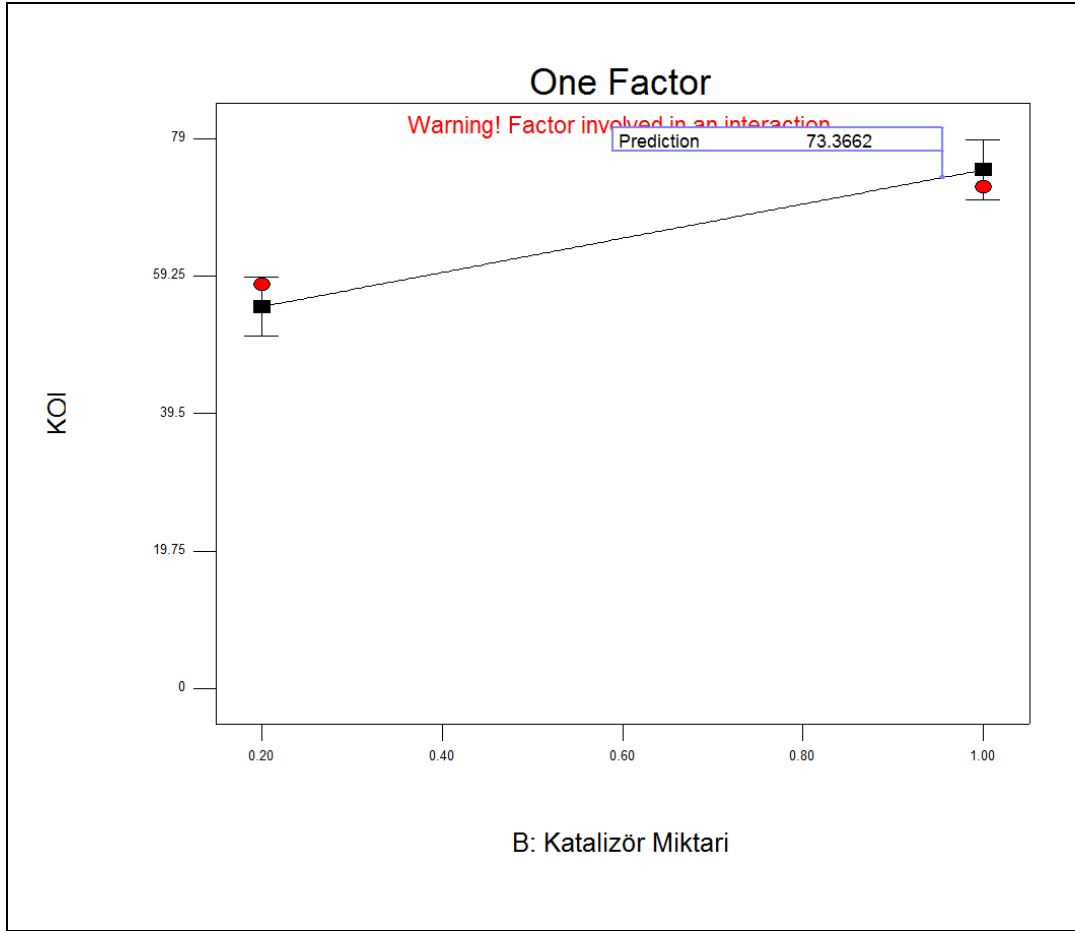
Modele dahil edilen faktörlerin ana etkilerinin, etkileşim etkilerinin ve karesel etkilerinin yanıt değişkenine etkileri grafikler yardımı ile incelenmiştir.

pH (A) Faktörünün Ana Etkisinin Yanıt Değişkenine Etkisi: PH faktörünün KOİ giderimi yanıt değişkenine etkisi Şekil 5.18'de görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi KOİ giderimi PH 2'den PH 6'ya doğru azalmaktadır. PH = 2 düzeyinde en yüksek KOİ gideriminin elde edildiği grafikte görülmektedir. Grafikte oluşan eğrinin eğiminin yüksek olması faktörün oldukça kritik olduğunun göstergesidir. Grafikte, program tarafından A faktörünün diğer faktörlerle etkileşime sahip olduğunun uyarısı yapılmıştır. A faktörünün karesellik etkisine sahip olmasından dolayı grafik eğri şeklinde oluşmuştur.



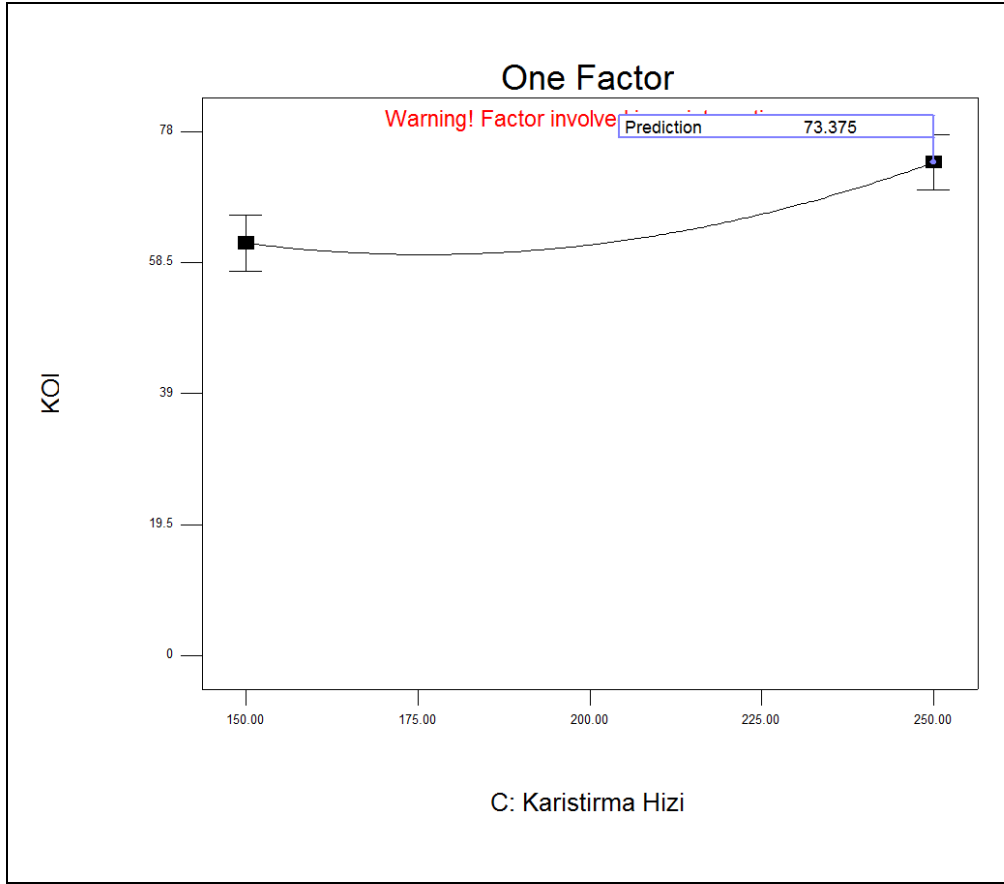
Şekil 5.18. A: pH faktörünün KOİ yanıtına etkisi

Katalizör Miktarı (B) Faktörünün Ana Etkisinin Yanıt Değişkenine Etkisi: Katalizör Miktarı faktörünün KOİ giderimi yanıt değişkenine etkisi Şekil 5.19'de görülmektedir. Grafikte, katalizör miktarı 0,20 g / 250 mL 'den 1 gr / 250 mL 'ye çıktığında KOİ gideriminin de arttığı görülmektedir. Katalizör Miktarı faktörünün yüksek düzeyinde enbüyük KOİ gideriminin de elde edildiği grafikte görülmektedir. Oluşan doğrunun paralel veya paralele yakın olmadığı, yüksek bir eğime sahip olduğu görülmektedir. Bu durum da faktörün kritikliğinin bir göstergesidir. A faktöründe olduğu gibi program tarafından B faktöründe diğer faktörler ile etkileşime sahip olduğu uyarısı yapılmaktadır.



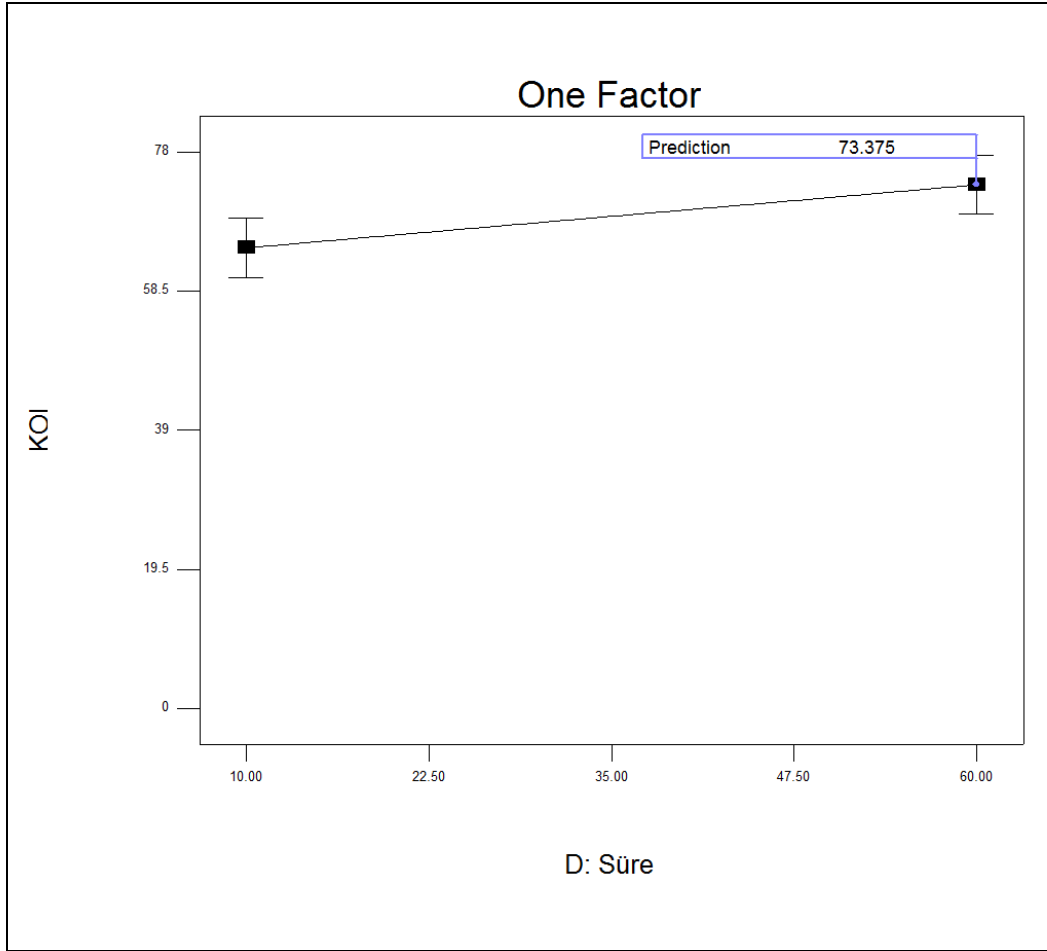
Şekil 5.19. B faktörünün KOİ yanıtına etkisi

Karıştırma Hızı (C) Faktörünün Ana Etkisinin Yanıt Değişkenine Etkisi: Karıştırma Hızı faktörünün KOİ giderimi yanıt değişkenine etkisi Şekil 5.20’de görülmektedir. Grafiğe bakıldığında karıştırma hızı 150 rpm’den 250 rpm’e çıktığında KOİ gideriminin arttığı görülmektedir. Enbüyük KOİ giderimi Karıştırma Hızı faktörünün yüksek düzeyinde elde edilmiştir. C: Karıştırma Hızı faktörü, C^2 karesel etkisine sahip olduğu için grafiği eğri şeklinde oluşmuştur. Eğrinin eğimine bakıldığında bu faktörün A ve B faktörleri kadar kritik olmadığı söylenebilir. A ve B faktörlerinde olduğu gibi C faktörünün de etkileşim etkisine sahip olduğu uyarısı program tarafından yapılmıştır.



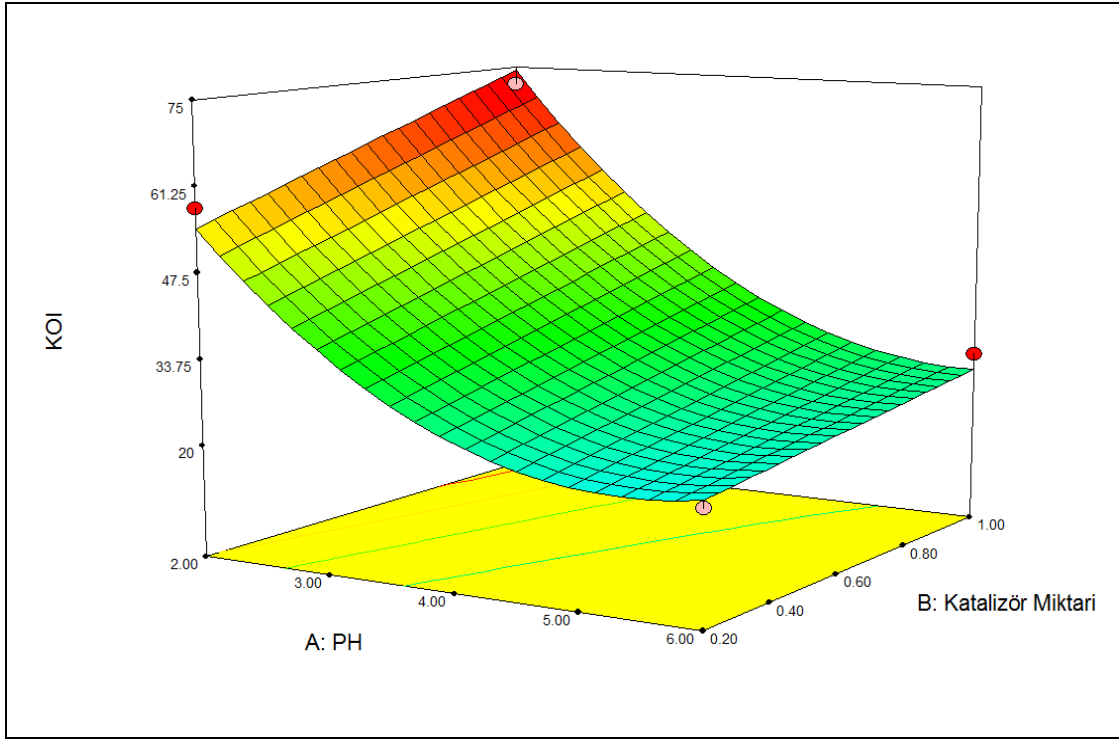
Şekil 5.20. C faktörünün KOİ yanıtına etkisi

Süre Faktörünün (D) Ana Etkisinin Yanıt Değişkenine Etkisi: Süre faktörünün KOİ giderimi yanıt değişkenine etkisi Şekil 5.21’de görülmektedir. D faktörünün grafiğine bakıldığında süre 10 dakikadan 60 dakikaya çıktığında KOİ gideriminin de arttığı görülmektedir. D faktörü karesel etkiye sahip olmadığı için grafiği doğru şeklinde oluşmuştur. D faktörü herhangi bir etkileşim etkisine sahip değildir. Doğrunun eğimine bakıldığında faktörün kritik olduğu fakat bu kritikliğin A ve B faktörleri kadar yüksek olmadığı söylenebilir.



Şekil 5.21. D faktörünün KOİ yanıt etkisi

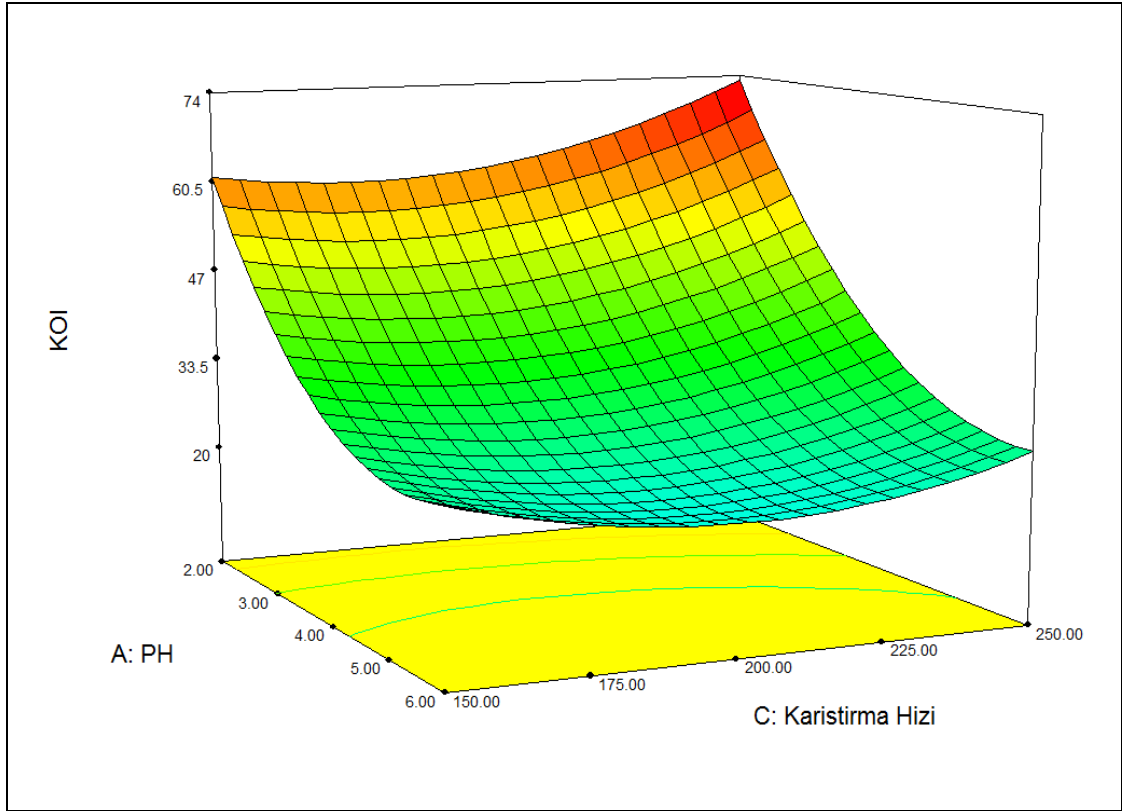
*pH * Katalizör Miktarı (AB) Faktörlerinin Etkileşim Etkisinin Yanıt Değişkenine Etkisi:* PH * Katalizör Miktarı faktörlerinin etkileşim etkisinin KOİ giderimine etkisi şekil 5.22'de 3 boyutlu yüzey grafiği görülmektedir. Grafikte AB faktörleri etkileşim etkisinin KOİ giderimi yanıt değişkenine olan etkisinin yüzey grafiğine bakıldığında en yüksek KOİ gideriminin A faktörünün düşük B faktörünün yüksek düzeylerinin kesişiminde yer aldığı görülmektedir. A faktörünün karesellik etkisi ile eğrisel bir yüzey oluşmuştur.



Şekil 5.22. AB etkileşiminin KOİ yanıtına etkisi

*pH * Karıştırma Hızı (AC) Faktörlerinin Etkileşim Etkisinin Yanıt Değişkenine Etkisi:*

pH * Karıştırma Hızı Faktörlerinin Etkileşim Etkisinin KOİ giderimi yanıt değişkenine etkisi şekil 5.23'da 3 boyutlu yüzey grafiği görülmektedir. Yüzey grafiğine bakıldığında en yüksek KOİ gideriminin A faktörünün düşük düzeyi ile C faktörünün yüksek düzeyinin kesişiminde gerçekleştiği görülmektedir. Hem A faktörü hem de C faktörü karesel etkiye sahip olduğu için grafikte eğrisel bir yüzey oluşmaktadır. Modelde yer alan diğer iki terim olan A^2 ve C^2 karesel etkilerinin grafikleri ve etkileri A ve C faktörleri ile aynıdır.



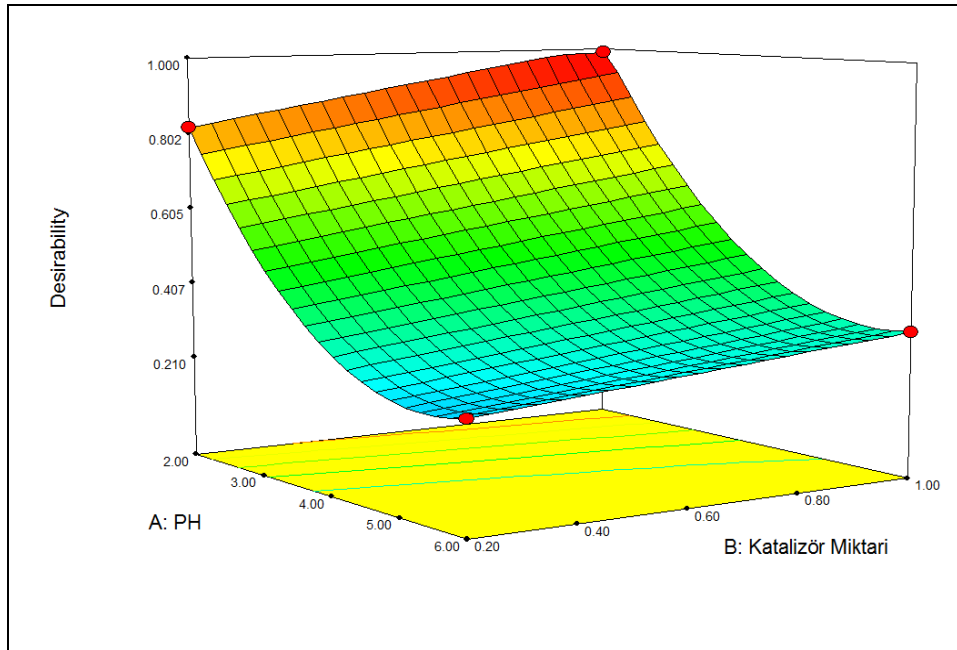
Şekil 5.23. AC etkileşiminin KOİ yanıtına etkisi

5.7.5. Renk giderimi ve KOİ giderimi yanıt değişkenlerinin eşzamanlı olarak eniyilenmesi

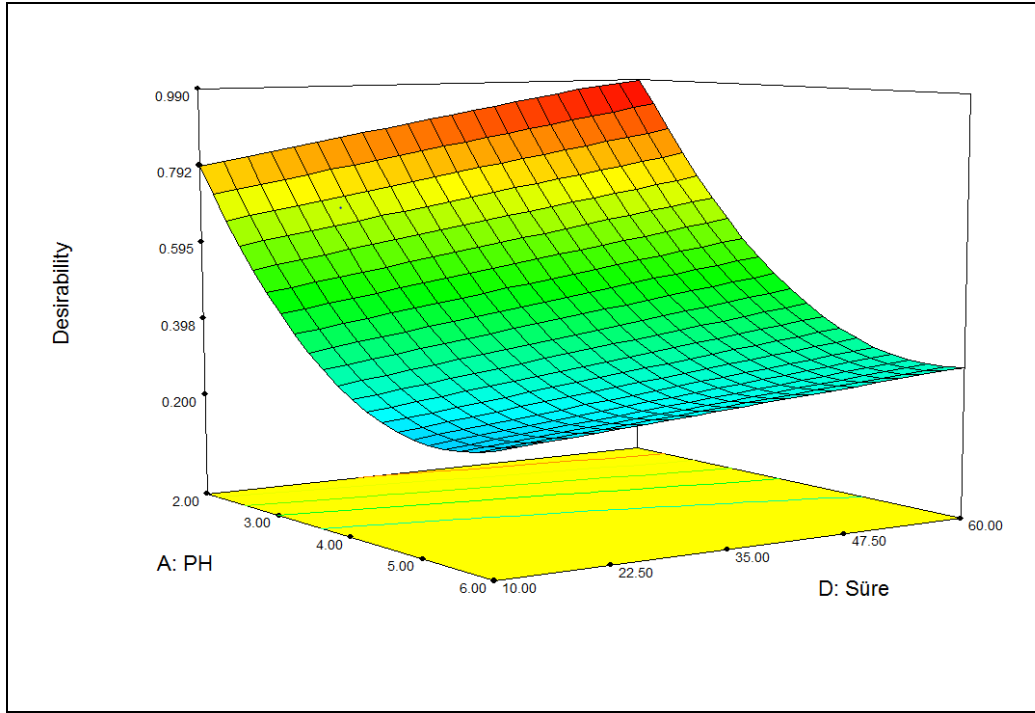
Çalışmada kullanılan iki yanıtın en iyilenmesi için Design Expert programı ve çekicilik fonksiyonları kullanılmıştır. Elde edilen yerel en iyi sonuçlar çizelge 5.14'de yer almaktadır. Bu çizelgede 30 adet farklı başlangıç çözümden elde edilen sonuçlardan ilk 10 tanesi verilmiştir. Bu çözümler arasından programın da önermiş olduğu birinci çözüm seçilmiştir. Burada en iyileme yapılırken çekicilik (desirability) değeri 1 veya 1'e en yakın olan çözüm seçilir. Çizelge 5.14'teki çözümler arasından hem çekicilik değeri hem de renk ve KOİ giderimi en yüksek olan (1) numaralı çözümün seçilmesi uygun görülmüştür. İlgili çözüme ait yüzey grafiklerinden bazıları Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'te örneklenmiştir.

Çizelge 5.14. İki yanıtın birlikte yerel en iyi çözüm sonuçları

Solutions								
Number	PH	Katalizör Mikta	Karistirma Hizi	Süre	RENK	KOI	Desirability	Selected
1	<u>2.02</u>	<u>1.00</u>	<u>250.00</u>	<u>59.99</u>	<u>94.9055</u>	<u>74.0269</u>	<u>0.987</u>	<u>Selected</u>
2	2.01	0.95	250.00	60.00	94.7276	73.0154	0.986	
3	2.00	1.00	245.74	60.00	94.6378	72.9148	0.986	
4	2.01	1.00	250.00	53.92	92.0815	73.2205	0.973	
5	2.00	0.99	250.00	47.74	88.9756	72.1667	0.956	
6	2.00	1.00	234.22	60.00	92.3263	69.2606	0.955	
7	2.00	0.77	250.00	60.00	92.7845	68.8666	0.955	
8	2.01	0.75	250.00	60.00	92.0839	68.1133	0.946	
9	2.00	0.67	249.91	60.00	91.4705	66.2565	0.930	
10	2.00	1.00	250.00	40.55	85.1769	71.0434	0.929	



Şekil 5.24. Çekicilik değeri için yüzey grafiği (pH ve katalizör miktarı)



Şekil 5.25. Çekicilik değeri için yüzey grafiği (pH ve süre)

Grafiklere bakıldığında PH faktörünün düşük düzeyi ile Katalizör Miktarı ve Süre Faktörlerinin yüksek düzeylerinin kesişiminde çekicilik değerinin 1'e en yakın olduğu görülmektedir. Renk giderimi ve KOİ giderimi yanıt değişkenleri için tahmin edilen değerler ve tahmin aralıkları çizelge 5.15'te yer almaktadır.

Çizelge 5.15. Yanıtlar için oluşturulan tahmin aralıkları

Response	Prediction	SE Mean	95% CI low	95% CI high	SE Pred	95% PI low	95% PI high
RENK	95.1626	4.42	85.94	104.39	9.25	75.87	114.45
KOI	73.4971	2.81	67.61	79.38	5.54	61.90	85.09

Tahmin edilen parametre değerleri ile ilgili deney gerçekleştirildiğinde renk ve KOİ giderimi veriminin bu tahmin aralıkları içinde çıkması beklenmektedir. Belirlenen parametre değerleri kullanılarak doğrulama deneyleri yapılmış, renk ve KOİ giderimi sırasıyla %96,10 ve %73,97 olarak bulunmuş ve çalışmada kullanılan modelin geçerli olduğu görülmüştür.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında Burazol Blue ED boyasının Fenton süreci ile atıksulardan renk ve KOİ giderim verimi MKT ve deney tasarımı eniyilenmiştir. Burazol Blue boyası daha önce incelenmemiş bir boya olması nedeniyle bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Ek olarak, deneylerde katalizör olarak kullanılan sepiolit maddesi de daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılmamıştır. Kullanılan sepiolit maddesi düşük maliyetli olması sebebiyle son derece ekonomiktir. Sepiolitin bu özelliği büyük hacimlerdeki atıksuların gideriminde firmalara büyük avantaj sağlayacaktır. Ön denemeler sonucunda belirlenen faktörlerin renk ve KOİ giderimi verimine etkileri istatistiksel yöntemlerle incelenerek renk ve KOİ gideriminde etkili olan faktörler belirlenmiştir. YYY yöntemi kullanılarak en yüksek giderim verimini veren parametre değerleri belirlenmiş ve tahmin edilen verim değerleri için tahmin aralıkları hesaplanmıştır.

Fenton süreci ile giderim deneyleri deney tasarımı stratejileri doğrultusunda belirlenen deney planları ile gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımı yöntemleri deneylerin sistematik bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlayarak çalışmayı kolaylaştırmıştır. Deney tasarımı sayesinde az miktarda deney ile süreç hakkında çok bilgi edinilebildiği bu çalışma ile de görülmüştür.

Çalışma sonucunda MKT deney stratejisinin Fenton süreci ile atıksulardan renk ve KOİ giderimi sürecinin tasarımı ve analizi için uygun bir metot olduğu söylenebilir.

Deney tasarımı ve YYY'nin etkili bir şekilde uygulanması için deneylere başlamadan önce süreç verimi üzerinde etkili olduğu düşünülen faktör ve düzeylerinin dikkatli ve doğru seçilmesinin önemli olduğu görülmüştür. Yanlış düzey seçimi ile faktörlerin etkileri doğru bir şekilde görülememektedir. Tasarlanan deney planı doğrultusunda deneyler gerçekleştirildikten sonra elde edilen verilere uygun doğru modelin seçilmesi de önemli bir unsurdur. Eğrisellik etkisinin anlamlı olduğu veriler

için ikinci veya daha yüksek mertebeden bir modelin seçilmesi gerekmektedir. Bu sebeple veriler iyi analiz edilmelidir.

Çalışma sonucunda Burazol Blue ED boyasının renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %94 ve %74 olarak elde edilmiştir. Burazol Blue ED boyası için bundan sonraki çalışmalarda farklı katalizör çeşitleri ve faktör düzeyleri kullanılarak deneyler gerçekleştirilebilir. Ek olarak, farklı deney tasarımı stratejileri kullanılarak da deneyler planlanabilir ve elde edilen sonuçlar analiz edilerek renk ve KOİ giderimi verimi üzerinde faktörlerin ve düzeylerin etkileri görülebilir.

Çalışma sonunda doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiş ve belirlenen parametreler doğrultusunda renk ve KOİ giderim verimleri %96,10 ve %73,97 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu giderim verimleri analiz sonucunda oluşturulan tahmin aralıkları içersindedir. Bu durum da oluşturulan modelin geçerli olduğunun bir göstergesidir.

Son olarak, gerçekleştirilen çalışma ve literatür taraması YYY'nin atıksuların arıtım verimlerini eniyileme ve daha bir çok farklı alanda süreç tasarımı, iyileştirmesi ve analizinde etkili ve sık kullanılan bir yöntem olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F. , Bonakdarpour, B., Mofarrah, E. and Mehranian, M., 2005, Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, *Journal of Hazardous Materials*, B123, 187–195.
- Arslan-Alaton, I., Tureli G. and Olmez-Hanci, T., 2009, Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 202, 142–153.
- Ay, F., Catalkaya C. E. and Kargi F., 2009, A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 230–236.
- Azami, M., Bahram, M., Nouri, S. And Naseri, A., 2011, A central composite design for the optimization of the removal of the azo dye, methyl orange, from waste water using the Fenton reaction, 2011, *J. Serb. Chem. Soc.*, 77 (2), 235–246.
- Barbusinski, K. and Fajkis, S., 2010, optimization of the Fenton oxidation of wastewater generated by rape oil soapstock splitting, *Wiley Online Library*, DOI 10.1002/ep.10525.
- Bashir J. K. M., Hamidi, A. A., Shuokr, Q. A. and Salim, A. A., 2012, an overview of wastewater treatment processes optimization using response surface methodology (rsm), *The 4th International Engineering Conference –Towards engineering of 21st century*.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Box, G. E. P and Draper, N. R., 2007, Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analysis, John Wiley and Sons, 857 p.
- Buruk, Y., 2012, Karışım tasarımı yaklaşımıyla nano yağ katkılarının aşınma özelliklerine etkisinin eniyilenmesi, yüksek lisans tezi.
- Dean, A. and Voss D., 1999, Design and Analysis of Experiments, Springer, 730 p.
- Demirci C., 2007, Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin foto-fenton prosesiyle giderimi, yüksek lisans tezi.
- Dopar, M., Kusic, H. and Koprivanac N., 2011, Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE), Chemical Engineering Journal, 173, 267– 279.
- Ekizoğlu, D., 2008, Demir III (Fe^{+3}), demir II (Fe^{+2}), bakır II (Cu^{+2}), Seryum IV (Ce^{+4}) iyonları ve bu iyonların karışımı ile modifiye edilmiş zeolit minerali varlığında azo boya çözeltilisinin heterojen foto oksidasyonu, yüksek lisans tezi.
- Grcic, I., Vujevic, D. and Koprivanac, N., 2010, The use of D-optimal design to model the effects of process parameters on mineralization and discoloration kinetics of Fenton-type oxidation, Chemical Engineering Journal, 157, 408–419.
- Gilpavas, E., Dobrosz-Gomez, I. and Gomez-Garcia, M. A., 2012, Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the Response Surface Methodology as the optimization tool, Water Science & Technology, 65.10, 10.2166.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Kocaer, F. O, ve Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1.
- Khuri, A. I. And Cornell J. A., 1996, Response Surfaces Designs and Analyses, Marcel Dekker, Inc, 509 p.
- Kasiri, M. B., Aleboye H. and Aleboye A., 2008, Modeling and optimization of heterogeneous photo-Fenton process with response surface methodology and artificial neural networks, Environ. Sci. Technol., 42, 7970–7975.
- Khataee, A. R., Safarpour, M., Naseri, A. and M., Zarei, 2012, M., Photoelectro-Fenton/nanophotocatalysis decolorization of three textile dyes mixture: Response surface modeling and multivariate calibration procedure for simultaneous determination, Journal of Electroanalytical Chemistry, 672, 53–62.
- Khataee, A. R., Zarei, M. and Moradkhannejhad, L., 2010, Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode, Desalination, 258, 112–119.
- Li, W. And Su, C., 2011, Modeling and optimization of acid chrome dark blue degradation by fenton using box-behnken response surface methodology, IEEE, 978-1-4244-9439-2/11.
- Martinez, F., Calleja, G., Melero, J.A. and Molina, R., 2005, Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 60, 181–190.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Masomboon, N., Chen, C.W., Anotai, J. and Lu, M.C., 2010, A statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, 159, 116–122.
- Modenes, A. N., Espinoza-Quiñones, F.R., Manenti, D.R., Borba, F.H., Palácio, S.M. and Colombo A., 2012, Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system, *Journal of Environmental Management*, 104, 1-8.
- Montgomery, D. C., 2009, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley and Sons, 656 p.
- Myers, R. H., Montgomery D. C. and Anderson-Cook, C. M., 2009, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley and Sons, 680 p.
- Ramirez, J. H., Maldonado-Hódar, F.J., Pérez-Cadenas, A.F., Moreno-Castilla, C., Costa, C.A. and Madeira, L.M., 2007, Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fentonlike reaction using carbon-Fe catalysts, *Appl. Catal. B* 75, 312–323.
- Rodrigues, D. S. C., Madeira, M. L. and Boaventura, A. R. R., 2009, Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 987–994.
- Sahoo, C., and Gupta, A. K., 2012, Optimization of photocatalytic degradation of methyl blue using silver ion doped titanium dioxide by combination of experimental design and response surface approach, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 302–310.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Sert, D., 2006, İlaç endüstrisi atıksularında Fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimi, yüksek lisans tezi.
- Soon, A. N. and Hameed, B. H., 2011, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination*, 269, 1-16.
- Sun, S. P., Li, C. J., Sun, J. J., Shi, S. H., Fan, M. H. and Zhou, Q., 2009, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1052–1057.
- Wu, Y., Zhou S., Qin, F., Ye, X. and Zheng, K., 2010, Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM), *Journal of Hazardous Materials*, 180, 456–465.
- Zhu X., Tian, J., Liu, R. and Chen L., 2011, Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology, *Separation and Purification Technology*, 81, 444–450.