

HİDROMETALURJİK ARAŞTIRMALARDA YANIT YÜZEY YÖNTEMLERİNİN (YYY) KULLANIMI

Use of Response Surface Methods in Hydrometallurgical Researches

Geliş (received) 26 Mayıs (May) 2011; Kabul (accepted) 13 Temmuz (July) 2011

M. Deniz TURAN(*)
H. Soner ALTUNDOĞAN(**)

ÖZET

Yanıt yüzey yöntemleri (YYY), sahip oldukları avantajlardan dolayı son yıllarda birçok mühendislik ve uygulamalı bilim dalında sıklıkla ve başarılı bir biçimde kullanılmaktadır. En önemli avantajları; kolay optimizasyon imkânı, az sayıda deneysel veri ile maksimum bilgiye ulaşılması, etkin parametreleri eş zamanlı olarak değiştirilebilme imkânı, parametreler arasındaki etkileşimin belirlenebilmesi ve önemsiz parametrelerin çıkarılması olarak sıralanabilir. Hidrometalurjik çalışmalarda da metallerin kazanımı üzerinde etkin olan çok sayıda parametre bulunmaktadır. Hidrometalurji çalışmalarında yanıt yüzey yöntemlerinin kullanılması, deneysel çalışmaların tasarımı ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi aşamasında oldukça faydalı olacağı düşünülmektedir. Bu çalışmada, yanıt yüzey yöntemlerinin teorik temelleri kısaca ortaya konulmuş ve örnek bir hidrometalurji çalışması üzerinde uygulama yapılarak tartışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Hidrometalurji, Yanıt Yüzey Yöntemleri, Liç.

ABSTRACT

Response surface methods (RSM) have been successfully and frequently used in many engineering and applied science fields due to their advantages. The main advantages can be sorted as opportunity of easy optimization, reaching maximum information by less experimental data, opportunity of changing significant parameters simultaneously, determination of interaction between parameters and elimination of insignificant parameters. Metal extraction yields depend on many parameters in hydrometallurgical studies. Using the response surface methods in the hydrometallurgical studies is thought to be useful on the level of experimental design and evaluation of obtained results. In this study, theoretical fundamentals of response surface methods were explored briefly and a representative hydrometallurgical study was applied and discussed as an example.

Keywords: Hydrometallurgy, Response Surface Method, Leaching.

(*) Dr., Fırat Üniversitesi, Müh. Fak. Met. ve Malz. Müh. Böl., ELAZIĞ, mehmet.deniz.23@hotmail.com

(**) Doç. Dr., Fırat Üniversitesi, Müh. Fak. Kimya Müh. Böl., ELAZIĞ

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ile birlikte endüstriyel teknolojinin gelişmesi, insanların kullandığı metal gereksiniminde artışa neden olmuştur. Bu metallerin yenilenebilir kaynaklardan olmayan cevherlerden üretildiği düşünülürse, cevher tenörleri ve rezervleri gün geçtikçe azalmaktadır. Söz konusu bu cevherlerin ekonomik bir biçimde işletilerek ekonomiye kazandırılması büyük önem arz etmektedir. Çünkü, işletilebilir cevher tenörlerinde meydana gelen azalma, pek çok araştırmacıyı öncelikle mevcut proseslerde değerli metal kayıplarının önüne geçmek için proses kontrolüne ve iyileştirilmesine, daha sonra da ikincil kaynaklardan ve artıklardan metal üretimi için alternatif yöntemlerin araştırılmasına yönelttiği görülmektedir. Önemli diğer bir husus ise, artan çevresel duyarlılık nedeniyle sürekli olarak alternatif çevre dostu proseslerin geliştirilmesine yönelik çalışmalarda da önemli bir artış olduğudur. Bu açıdan bakıldığında, araştırmaların büyük bir bölümünün metal üretimi için kullanılan geleneksel pirometalurjik yöntemlere alternatif olabilecek hidrometalurjik proseslerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir (Prasad ve Pandey, 1998; Hyvarinen ve Hamalainen, 2005). Hidrometalurjik yöntemler, çeşitli liç reaktifleri ve/veya bakteri kültürleri kullanarak katı maddedeki değerli metallerin çözeltilmesi ve takiben liç çözeltilerinden metallerin geri kazanılması esasına dayanmaktadır (Havlik vd., 2000; Lu vd., 2000; Hiroyoshi vd., 2001; Konishi vd., 2001; Akcil 2002; Dreisinger ve Abed., 2002; Han ve Meng, 2003; Romero vd., 2003). Bu yolla pirometalurjik yöntemlerin uygulanması esnasında görülen bazı dezavantajların ortadan kaldırılması hedeflenmektedir. Pirometalurjik üretim yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen metal üretim sürecinde karşılaşılan dezavantajların başında yüksek başlangıç yatırım maliyeti, yüksek enerji gereksinimi ve çevresel açıdan risk teşkil eden SO_x içeriğine sahip baca gazlarının varlığı gelmektedir.

Hidrometalurji alanında yapılan akademik çalışmalar, genellikle ham cevherin doğrudan kullanılması, bazen de zenginleştirilmesi ile elde edilen konsantreden metallerin liç yöntemleri ile elde edilmesi şeklinde planlanmaktadır. Cevher veya konsantrelerden metallerin liçinde pek çok parametrenin etkin rol oynadığı görülmektedir. Bu tür çalışmalarda, metal kazanımı üzerinde

etkin olabilecek parametreler öncelikle tahmin edilir. Daha sonra söz konusu parametreler belirli bir inceleme aralığında çalışılarak en uygun şartların belirlenmesi hedeflenir. Ancak, geleneksel liç çalışmalarında tek bir parametre değişken olarak incelenirken, diğer etkin parametrelerin belirli bir değerinde sabit tutulduğu görülmektedir. Ayrıca bu tür çalışmalarda, deneysel metodu temsil edecek herhangi bir model tanımlanması veya model denklemi oluşturulması sadece ve ancak özel koşullarda mümkün olmaktadır. Metal kazanımı üzerinde etkinliği araştırılan parametrelerin tek tek ele alınmasından dolayı, liç parametrelerinin etkileşiminin ortaya konulamadığı görülmektedir. Diğer taraftan bütün parametrelerin incelendiği bir araştırmada çok fazla sayıda deneysel çalışmaya ihtiyaç duyulması söz konusudur.

Çok sayıda parametrenin sonuç üzerine etkili olduğu sistemler için, parametrelerin birbiri üzerine etkilerini de ortaya koymak üzere geliştirilmiş olan istatistiksel yöntemler, deney tasarımı ve sonuçların yorumlanması da kullanılmaktadır. İstatistiksel temele dayanan kullanılabilir yöntemlerin başında Yanıt Yüzey Yöntemleri (Response Surface Methods, RSM) gelmektedir.

Bu çalışmada, RSM hakkında kısa bir bilgi verildikten sonra bir örnek üzerinde deneylerin tasarımı ve sonuçların değerlendirilmesinde RSM yöntemlerinin avantajları değerlendirilmiştir. Ayrıca, farklı RSM yöntemleri kullanılarak yapılan hidrometalurjik çalışmalar derlenmiştir.

2. YANIT YÜZEY YÖNTEMLERİ

Yanıt yüzey yöntemi ilk olarak 1951 yılında Box ve Wilson tarafından tanımlanmış ve geliştirilmiştir. Box ve Wilson mümkün olan en az sayıda gözlem değeri ile yanıt yüzeyi üzerinde yanıt değişkeninin maksimum değerini aldığı noktaya ulaşılması amaçlanan deneme düzenlerini ortaya koymuşlardır. Bu amaçla bazı deneme düzenlerini karşılaştırmış ve kompozit denemeleri tanımlamışlardır (Mead ve Pike, 1975).

Yanıt yüzey yöntemleri model regresyon analizi yardımıyla oluşturulur. Bir faktörün ana etkisinin veya diğer faktörlerle etkileşiminin yanıt değişkeninin değerlerinde ne derece önemli bir etkiye sahip olduğuna regresyon katsayıları yardımıyla karar verilir.

Yanıt yüzey yöntemleri birçok bilim dalında başarı ile kullanılmaktadır. Yanıt yüzeyi deseni kullanarak iki veya daha fazla faktörün; örneğin zaman, sıcaklık ve ikisinin birlikte sonuç üzerindeki etkileri araştırılıp optimum değerleri bulunabilir. Sonuçlar üç boyutlu grafik halinde veya kontur haritası olarak ifade edilebilir. Oldukça az sayıda deneysel kombinasyon kullanılarak gerçekte test edilmeyen faktör değeri ve bunların kombinasyonları hakkında tahmin yapılabilir (Walker ve Parkhurst, 1984; Joglekar ve May, 1987).

Yanıt yüzeyi oluşturma amacı, deneysel bir çalışmada sonuç üzerinde etkin olan çok sayıdaki parametreden oluşan bir tasarım düzleminde belirli özellikleri sağlayan bir bölgeyi (etkinliği araştırılan parametreleri kapsayan bir aralık) ve bu bölgeye ait optimum noktayı tahmin etmektir. Elde edilen fonksiyon deneysel verileri temsil etmekle birlikte, model uyumunun fazla olması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçlı çalışmalarda;

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) + \varepsilon \quad (1)$$

eşitliği esas alınır. Burada Y bağımlı yanıt değişkeni, f bağımsız değişkenler olarak bilinen kantitatif değişkenler olan X_1, X_2, \dots, X_n 'in fonksiyonu ve ε ise tesadüfi hata terimi olmaktadır.

2.1. Deneysel Tasarım

Deneysel tasarım olarak da bilinen istatistiksel tasarım, en az sayıda deneyle maksimum bilgi elde etmek için deneylerin nasıl planlanacağı ve yapılacağına metodolojisidir. Daha önce tasarım taraması yapılarak etkinliği araştırılan parametrelerin (değişkenlerin) hangi seviyede kullanılacağı belirlendikten sonra, herhangi bir tasarım seçimi yapılmadan önce aşağıdaki sorular cevaplandırılmalıdır (Lazic, 2004):

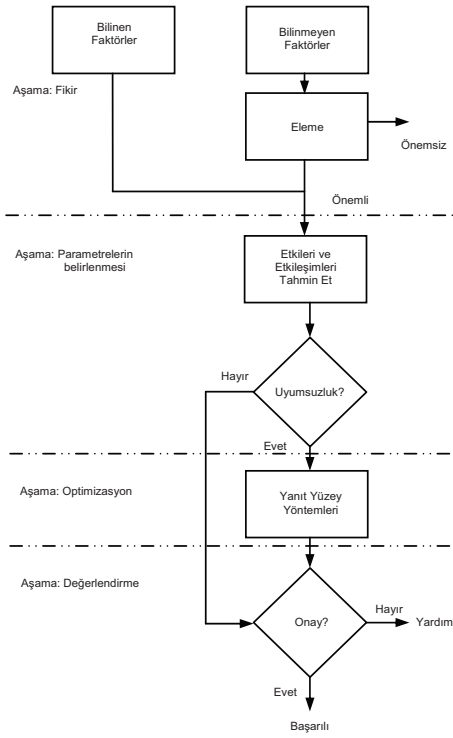
- Faktörlerin etkisi ve yanıt değeri nasıl ölçülecek?
- Yanıt değeri üzerinde kaç tane faktör etkin olacak?
- Kaç adet faktör eş zamanlı olarak dikkate alınacak?
- Deneysel olarak kaç adet tekrara ihtiyaç olacak?
- Hangi tip veri analizine ihtiyaç var?

Deneysel tasarım birçok alanda uygulanmaktadır. Bunlardan biri değişkenler arasındaki ilişkileri araştırmak ve çok sayıda değişkenden önemli olanları belirlemektir. İstatistiğe dayanan tüm ilkeler güvenilir bir metot tarafından kanıtlanmış, deneme ve hatalarla desteklenmiştir. Bir çalışmada sonuç üzerinde etkin olan çok sayıda değişken varsa, bu tür çalışmaların tasarlanmasında deneysel tasarım yöntemlerinin kullanılması çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Bu prosesler bir çok faktör tarafından etkilenen kompleks sistemlerdir. Deneysel tasarım, bu sistemlerin fonksiyonlarla ifade edilmesini ve çok sayıda etkin olan değişkenler arasındaki önemli etkileşimlerin ortaya konulmasını sağlamaktadır. Bir veya birden fazla yanıt üzerinde birkaç bağımsız değişkenin potansiyel etkisinin olduğu deneysel durumlarda uygulanır ve sağladığı avantajlarla optimum koşullarda belirlenen tahmini yanıt değerlerinin belirlenmesine yardımcı olur. Yanıt değişkeni (liç işleminde metal kazanım verimi, flotasyon çalışmalarında yüzdürme verimi vb.) deneysel çıktı olarak gözlenirken deneylerin tasarımında bağımsız değişkenler kontrol edilir. Değişkenlerin eş zamanlı değiştirilmesi, tek bir değişkenin değiştirilerek yürütüldüğü geleneksel deney yöntemine göre daha kısa sürede ve daha az deneysel çalışma ile sonuca ulaşmayı sağlar. Diğer taraftan deneysel tasarımın üstünlüğü, birkaç faktörün eş zamanlı değiştirilmesi ve her bir faktörün bağımsızca değerlendirilmesidir. Çoğu deneysel tasarıma göre birkaç yaygın basamak vardır. İlk aşama çözülecek problemin belirlenmesidir. Prosesi etkileyen faktörlerin belirlenmesi ikinci aşamadır. Üçüncü olarak farklı kombinasyonlarda faktörlerin deneysel çalışmada incelenmesidir. Son olarak da en iyi sonuç veren kombinasyonun seçilmesidir. Deneysel tasarımda ön görülen strateji, Şekil 1'de görüldüğü gibi özetlenebilir (Anderson ve Whitcomb, 2004).

2.2. Tasarım Taramaları

Bir veya daha fazla yanıt üzerinde çok fazla sayıda potansiyel etkiye sahip faktörlerin en önemli olanlarının belirlenmesi gerektiği durumlarda, uygulanan tasarım tarama esasen yanıt üzerinde etkinliği henüz belirlenmemiş çok sayıdaki parametreden hangilerinin ve hangi seviyede (parametrelerin inceleme aralıkları) sonuç üzerinde daha etkin olduğu ve deneysel

tasarımda kullanılması gerektiği hususunda önemli fikirler vermektedir. Bu, daha sonra araştırılacak faktörlerin sayısını azaltacak ve parametrelerin alt ve üst limit değerleri hakkında güvenilir bilgiler verecektir. Daha ayrıntılı deneylerde maddi kaynakların ve zamanın etkin şekilde değerlendirilmesi için önemli olmayan parametrelerin eliminasyonu önceden yapılabilir. Tasarım taraması, pek çok avantaja sahiptir. Belirli değişkenlerin alt ve üst limit değerlerini belirleyerek prosesin geliştirilmesine yardım eder. İşlemler daha ekonomik bir yol ile etkin faktörler belirlenerek tekrar düzenlenebilir. Başka bir özelliği ise; sonuçların anlaşılabilir ve değerlendirilebilir bilgileri elde eden yapısal bir yaklaşım yolu ile geliştirilebilir olmasıdır.



Şekil 1. Deneysel strateji.

2.3. Tasarım Çeşitleri

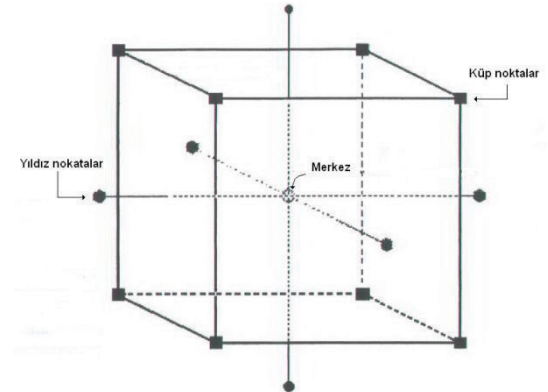
Deneysel çalışmaların tasarlanması ve optimizasyonunda kullanılan tasarım türleri uygun bir yazılıma sahip paket programlar yardımıyla oldukça anlaşılır ve kolay hale gelmiştir. Söz konusu yazılımların bünyesinde oldukça fazla sayıda ve ihtiyaca göre düzenlenmiş yanıt yüzey yöntemleri mevcuttur. Bunlardan bazıları; faktöriyel tasarım, merkez kompozit

tasarımı (CCD-Central Composite Design), Box-Behnken tasarımı, 3 düzeyli tasarım, hibrid tasarım, bir faktör tasarımı, pentagonal tasarım, hegzagonal tasarım, D-Optimal tasarım, kullanıcı tanımlı tasarım vb. şeklinde sıralanabilir (Montgomery,2001; Lazic, 2004; Antony, 2003).

Söz konusu tasarım yöntemlerinden hangisinin ihtiyacı karşılayacağı hususu önemli olup, araştırmacının yapacağı çalışma konusuna hakim olması ile yakından ilgilidir. Çünkü, çok çeşitli tasarım yöntemleri mevcut olup bunların tasarım kriterleri ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Örneğin, CCD yöntemi kullanıcıya ana tasarım noktaları dışında da deneysel çalışma imkanı sağlayarak, parametreler arasındaki etkileşimin yüksek olduğu araştırmalarda kullanılmasının daha faydalı olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan faktöriyel tasarım yöntemi daha çok parametrelerin ana etkisini belirlemede ve doğrusal bir model denklemi elde edilmesini sağlamaktadır. Box-Behnken yöntemi de çok kullanılan tasarımlardan biri olup, sadece ana tasarım noktalarında deneylerin yapılmasını sağlamaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan tasarım çeşidi merkez kompozit tasarımı olarak da bilinen CCD'dir.

2.3.1. Merkez Kompozit Tasarımı-CCD

CCD, grafik oluşturmayı sağlayan, genişletilmiş merkez noktaları içeren deneysel tasarım metodudur. Her bir faktör için merkez noktadan uzaklık faktöriyel noktalar için ± 1 birim, yıldız noktalar için faktöriyel noktaların ötesinde $\pm\alpha$ birimdir. α değeri, incelenen faktör sayısı ve tasarım için arzulanan bazı özelliklere bağlıdır. Şekil 2'de deneysel tasarım noktaları ile birlikte



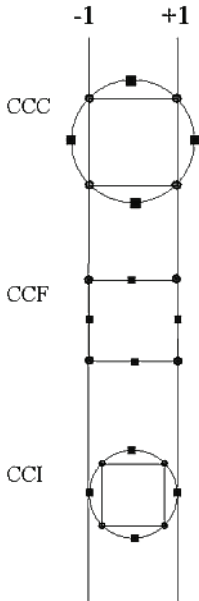
Şekil 2. Örnek bir CCD modeli.

bir CCD modeli görülmektedir. Şekil 2'den de görüldüğü üzere CCD'nin en büyük avantajı, küp noktalar olan ana tasarım noktalarının dışında da deneysel tasarıma olanak vermesidir. Ayrıca, bu noktaların varlığı, CCD ile tasarlanmış bir çalışmaya döndürülebilirlik kazandırmaktadır. Bu model genellikle bir araştırmada matematiksel olarak doğrusal modellerin yetersiz kaldığı durumlarda ikinci dereceden model denklemlerinin açıklamasında ve tasarımında kullanılmaktadır. CCD'nin kullanılması halinde matematiksel model ikinci dereceden bir polinom formuna dönüşür. Genel anlamda yanıt değerleri doğrusal ve ikinci dereceden modeller tarafından seçilen faktörlere bağlı olarak hesaplanır. Yanıt değerleri,

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j^2 + \sum_{i < j=2}^k \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (2)$$

şeklinde hesaplanır. Burada η tahmini yanıt, x_i ve x_j yanıt değerleri, β_0 sabit katsayı, β_j , β_{ij} ve β_{ij} sırasıyla lineer, ikinci dereceden ve iki terimli etkileşim katsayıları ve e ise hata değerleridir.

Şekil 3'te CCD'nin üç farklı özelliği ve bu türler arasındaki ilişkiler görülmektedir. Bu diyagramlar iki faktör için CCD'nin üç türünü temsil eder. Görüleceği gibi en büyük işlem aralığı CCC'de (Central Composite Circumscribed), en küçük işlem aralığı CCI'de (Central Composite Inscribed) bulunur. Hem CCC hem de CCI



Şekil 3. CCD'nin üç farklı türünün karşılaştırılması.

çevrimsel tasarımlardır. Fakat CCF (Central Composite Face-centered) değildir. CCC tasarımında tasarım noktaları faktöriyel kare etrafında dairesel bir çevrim ile tanımlanır. Üç faktör için CCC tasarım noktaları faktöriyel bir küp etrafında bir küre olarak tanımlanır. Çevrimselliği sürdürülebilmek için α değeri CCD'nin faktöriyel kısmında deneysel çalışmaların sayısına bağlıdır.

CCC diyagramları CCD'nin orijinal formudur. Yıldız noktalar, tasarımda bulunmuş bağımsız değişkenlerin sayısına ve arzulanan tasarımın özelliklerine bağlı olarak merkez noktadan α kadar aynı uzaklıktadır. Yıldız noktalar bütün grafiklerin düşük ve yüksek noktaları için yeni uç noktalar oluşturur. Bu tasarım dairesel veya küresel simetriye sahip olup her bir faktör için 5 seviye gereklidir. Mevcut faktöriyel veya 5 fraksiyonlu faktöriyel tasarımı yıldız noktalarıyla genişleterek bu tasarım oluşturulabilir.

CCI belirlenmiş sınırların bulunduğu bu durumlarda, faktör ayarlamaları gerçek limitlerdir. CCI tasarımı yıldız noktalar olarak faktör aralığını kullanır ve bu limitler içerisinde faktöriyel veya fraksiyonel faktöriyel tasarım oluştururlar. Bir başka deyişle CCI tasarımı, bulunan her bir faktörün α ile bölünmesiyle oluşturulur. Bu tasarımda ayrıca her bir faktör için 5 nokta gereklidir.

CCF tasarımında yıldız noktalar, faktöriyel boşluğun her biri yüzeyin merkezinde, yani $\alpha = \pm 1$ dir. Bu değişimde her bir faktör için üç seviye gereklidir.

3. YANIT YÜZEY YÖNTEMLERİNİN HİDROMETALURJİDEKİ YERİ

Hidrometalurji konularında yapılan çalışmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin kullanıldığı Türkçe yazılmış araştırmaların sayısı sınırlı olup, son on yıl içerisinde hidrometalurji alanında yapılan çalışmalarda deneylerin tasarımı ve sonuçların optimize edilmesinde yanıt yüzey yöntemlerinin kullanılmasında artış gözlenmektedir. Diğer taraftan sonuç üzerinde etkin olan parametre sayısının fazla olması ve deney sayısının çok olması, parametrelerin inceleme aralığının oldukça geniş olmasından dolayı yanıt yüzey yöntemlerinin en fazla biyoteknolojik çalışmalarda kullanıldığı görülmektedir (Wei vd.,

1998; Tanyıldızı vd., 2005; Gönen ve Aksu, 2008; Amini vd., 2009; Bidin vd., 2009; Mohapatra vd., 2009; Sharma vd., 2009; Shekarchizadeh vd., 2009).

Çizelge 1'de hidrometalurji konularında çeşitli yanıt yüzey yöntemlerinin kullanıldığı çalışmalardan bazıları görülmektedir. Kullanılan tasarım türleri açısından bakıldığında en fazla CCD'nin kullanıldığı söylenebilir. Hidrometalurji araştırmalarında yapılan liç deneylerinin tasarlanması ve optimizasyonunda etkin

olan pek çok parametrenin eş zamanlı olarak incelenmesine olanak sağlamasından dolayı, yanıt yüzey yöntemlerinin kullanılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

Söz konusu çalışmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin kullanılmasının sağlayacağı avantajlar şu şekilde sıralanabilir.

- Deneysel hataların etkisini azaltır.
- İstatiksel analize imkân verir.
- Kontrol edilmesi gereken önemli parametreleri

Çizelge 1. İstatistiksel Yöntemlerin Kullanıldığı Bazı Hidrometalurji Çalışmaları

Yazar(lar) adı	Konu	Kullanılan tasarım yöntemi	Basım yılı	Basım yeri
Dönmez vd.	Anot çamurundan klorinasyonla altın kazanımı	Taguchi	1999	Hydrometallurgy
Şayan ve Bayramoğlu	Kırmızı çamurdan sülfürik asit liçi ile TiO ₂ kazanılması	Faktoriyel tasarım ve ortogonal CCD	2000	Hydrometallurgy
Xu ve Ting	<i>Aspergillus niger</i> kullanılarak biyoliç ile uçucu küllerin değerlendirilmesi	CCD	2004	Enzyme and Microbial Technology
Çalban vd.	Bakır içeren çözeltilerden Chevrol tuzu kazanılması	CCD	2006	Chemical Engineering and Processing
Demir ve Dönmez	Manyezitin sitrik asitde çözünürlüğünün incelenmesi	Taguchi	2008	Int. J. Mineral Processing
Mohapatra vd.	Lateritik nikel cevherlerinden <i>Aspergillus niger</i> ile nikel kazanımı	CCD	2009	Minerals Engineering
Khajeh	Gıda örneklerinde mikrodalga destekli ekstraksiyon ile çinko ve bakır tayini	Box-Behnken	2009	Journal of Food Composition and Analysis
Chen vd.	Titan curuflarının mekanik aktifleştirme-kavurma kombine yöntemiyle değerlendirilmesi	CCD	2010	Advanced Powder Technology
Farahmand vd.	Kurşun içeren çinko tesis atıklarının tuz çözeltileriyle liçinin incelenmesi	Ortogonal düzen tasarımı	2009	Hydrometallurgy
Zhang vd.	Atık katalizörlerden çinkonun liçi	CCD	2010	Journal of Hazardous Materials

ve kontrol edilmesine ihtiyaç olmayan önemsiz parametrelerin belirlenmesine yardım eder.

- Parametreler arasındaki etkileşimlerin belirlenmesinde ve ölçümünde yardım eder.
- Deney parametrelerinin incelenen aralıkları içinde en iyi sonucun araştırılmasına ve verilerin ekstrapolasyonuna imkân sağlar.
- Değişkenlerin birbirleriyle ilişkilerinin nasıl olduğunu tanımlayan grafiklerin çizilmesine ve optimum sonuç veren değişkenlerin değerlerini belirlemeye imkân sağlar.
- Bağımsız değişkenlerle bağımlı yanıt değeri arasındaki matematiksel ilişkiyi ortaya koyan tahmini model denklemlerinin oluşturulmasına imkân sağlar.
- Daha az sayıda deneysel çalışma ile daha doğru ve fazla sayıda sonuca ulaşma imkânı sağlar.
- Sonuçların üç boyutlu veya kontur grafiklerle gösterilmesini sağlar.
- Sonuç üzerinde etkin olan parametrelerin deneysel çalışma sırasında eş zamanlı olarak değiştirilmesine imkân verir.

4. ÖRNEK YYY ÇALIŞMASI

Bu bölümde yanıt yüzey yöntemlerinin daha iyi anlaşılması için basit bir liç işleminin tasarlanması, deneysel şartların belirlenmesi, sonuçların irdelenmesi, istatistiksel verilerin değerlendirilmesi ve sonuçların optimize edilmesi için örnek bir çalışmaya yer verilmiştir.

Örnek olarak ele alınan konu; yapısında büyük ölçüde çinko ve demir bulduran oksitli bir malzemeden atmosferik şartlar altında sülfürik asit ile çinko liçinin incelenmesidir. Asit derişimi ile birlikte liç verimi üzerinde etkin olan diğer parametrelerin liç sıcaklığı ve liç süresi olduğu varsayılmaktadır. Ortamın sülfatlı olmasından dolayı çözeltiye büyük miktarda demir iyonlarının da geçebileceği göz önünde bulundurularak çinko ve demir çözünme yüzdesi olmak üzere iki yanıt değerinin takip edilmesine karar verilmiştir.

Deneysel tasarım türü olarak ana tasarım noktaların dışında da deney yapılmasına olanak sağlayan 3 faktörlü tam faktöriyel CCD kullanılacaktır. Bunun için deney tasarımı amacıyla kullanılan bir yazılım olan State-Ease (Version 6.0.10-deneme sürümü) programı kullanılmıştır.

Söz konusu malzemeden metallerin çözünmesini

incelemek üzere etkin parametrelerin kodlu değerleri ve inceleme aralıkları Çizelge 2'de görülmektedir.

Esasen sonuç üzerinde etkinliği araştırılan parametrelerin inceleme aralığı sülfürik asit derişimi: 2-6 Molar, liç sıcaklığı: 25-55°C ve liç süresi: 30-70 dakika olarak öngörülmektedir. Ancak, Çizelge 2'den de görüldüğü üzere CCD'nin kullanılması durumunda deneysel tasarım açısından parametrelerin inceleme aralığı dışında olan uç noktalarda da sistematik deneysel çalışma imkânı elde edilebilmektedir.

Çizelge 2. Üç Faktörlü CCD'de Kullanılan Bağımsız Değişkenlerin İncelenen Etkinlik Aralığı

Faktör	Kod	-α	-1	0	+1	+α
H ₂ SO ₄ , M	C	0,64	2	4	6	7,36
Sıcaklık, °C	T	14,77	25	40	55	65,23
Süre, dk	t	16,36	30	50	70	83,64

Yanıt değerleri üzerinde etkin olan parametreler ve inceleme aralıkları belirlendikten sonra, CCD tarafından önerilen deneysel tasarım verileri elde edilir ve deneysel çalışma bu plana göre yapılır. Deneysel çalışma şartları ve elde edilen yanıt değerleri Çizelge 3'te görülmektedir.

Çizelge 3. CCD Deneysel Tasarım Ve Elde Edilen Sonuçlar (±α = 1.682)

No	C:Asit Derişimi	T:Liç Sıcaklığı	t:Liç Süresi	%Zn	%Fe
1	2,00	25,00	30,00	12	17
2	6,00	25,00	30,00	74	38
3	2,00	55,00	30,00	13	16
4	6,00	55,00	30,00	76	40
5	2,00	25,00	70,00	25	30
6	6,00	25,00	70,00	85	50
7	2,00	55,00	70,00	27	28
8	6,00	55,00	70,00	88	57
9	0,64	40,00	50,00	11	10
10	7,36	40,00	50,00	90	70
11	4,00	14,77	50,00	54	23
12	4,00	65,23	50,00	67	28
13	4,00	40,00	16,36	44	28
14	4,00	40,00	83,64	70	33
15	4,00	40,00	50,00	60	20
16	4,00	40,00	50,00	60	20
17	4,00	40,00	50,00	60	20
18	4,00	40,00	50,00	61	22
19	4,00	40,00	50,00	60	20
20	4,00	40,00	50,00	59	20

Görüldüğü üzere, uç noktadaki değerlerle birlikte diğer parametreler eş zamanlı olarak değişmekte ve bu şartlarda elde edilen liç deneyi sonuçları girdi olarak tanımlanmaktadır. Diğer taraftan deneysel hataların da istatistiksel analizini yapmak üzere toplam 20 deneyin son 6 tanesini tekrar deneylerinin oluşturduğu görülmektedir.

Bundan sonraki aşama, yanıt değerleri olan %Zn ve %Fe liç verimleri için sonuçların analizi ve yorumlanmasıdır. Bunun için elde edilen ANOVA (varyans analizi) değerleri çinko ve demir için sırasıyla Çizelge 4 ve 5'te görülmektedir. Çizelge 4'te görüldüğü üzere, çinko çözünme oranları üzerinde etkin olan parametreler C, t ve C² kodlu değerleri ile verilen sülfürik asit konsantrasyonu ve liç süresidir. Bu sonuca ANOVA tablosunda görülen *Prob>F* değerine bakılarak karar verilir. İncelenen parametrelerin ve birbirleriyle olan etkileşimin yüksek olduğu, söz konusu değer 0,05'ten küçük olması ile yakından ilişkilidir. Bir başka deyişle, ANOVA analizi ile elde edilen verilerden biri olan *Prob>F* değeri incelenen parametrelerden hangisinin daha etkin olduğunun belirlenmesini sağlamaktadır. *Prob>F* değeri 0.05'den küçük olan parametrelerin sonuç üzerinde daha fazla etkin olduğu söylenebilir. Bu sonuca göre çinko çözünmesi üzerinde sülfürik asit derişimi ve liç süresi oldukça etkin parametreler olmakla beraber, asit derişimi aynı zamanda sonuç üzerinde üssel bir etkiye sahiptir denilebilir. Bu değerdeki bir değişim sonuç üzerinde karesi şeklinde yansıyacaktır.

Örnek olarak verilen liç işleminde çinko çözünmesi için modeldeki varyasyon miktarının bir ölçümü olan R² ve modeldeki değişim miktarı ölçümünü düzeltilmiş terimler ile ifadesini sağlayan R²_{adj} değerlerinin oldukça yüksek olması itibariyle model uyumunun yüksek olduğu söylenebilir. Diğer taraftan çinko ekstraksiyonu için önerilen modeldeki standart sapmanın 5,63 olduğu görülmektedir.

Çizelge 5'te örnek liç işleminde demir verileri için uygulanan ANOVA testi sonuçları görülmektedir. Çözeltiliye geçen demir için etkin olan liç parametrelerinin C, t, C² ve t² kodlu değerleri ile belirtilen sülfürik asit derişimi ve liç süresi olduğu görülmektedir. Burada sonuç üzerinde etkin olan parametreler aynı zamanda üssel bir etkiye sahip olduğu (C² ve t²), bu parametre değerlerindeki değişimin sonuç üzerinde karesi şeklinde yansıyacağı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan çözeltiliye geçen demir açısından R² ve

R²_{adj} değerlerinin yüksek olması itibariyle model uyumunun iyi olduğu ve standart sapmanın 4,84 olduğu görülmektedir.

RSM yöntemleri ve söz konusu yazılım kullanılarak yapılan çalışmalarda eğer başlangıçta bir model kaynağı seçilmemiş ise elde edilen deneysel sonuçlara göre yazılım programı en uygun model kaynağını önermektedir. Bu model kaynağı lineer, ikinci dereceden veya kübik olabilir. Bu örnek çalışmada ise çinko ve demir kazanımı için model kaynağı olarak ikinci dereceden model, yazılım tarafından önerilmektedir.

Çinko ve demir yanıt değerleri için yazılım programı tarafından önerilen tahmini model denklemleri, aşağıda görüldüğü gibidir.

$$\begin{aligned} \% \text{Zn} = & -57,68552 + 23,30981 * C + 0,43990 * T \\ & + 0,92872 * t - 1,14342 * C^2 - 4,61407 * 10^{-3} * T^2 \\ & - 5,68900 * 10^{-3} * t^2 + 8,33333 * 10^{-3} * C * T \\ & - 0,012500 * C * t + 8,33333 * 10^{-4} * T * t \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{Fe} = & +61,16158 - 10,15198 * C - 0,99696 * T \\ & - 0,88135 * t + 1,83286 * C^2 + 9,79960 * 10^{-3} * T^2 \\ & + 9,93169 * 10^{-3} * t^2 + 0,05000 * C * T \\ & + 0,012500 * C * T + 1,66667 * 10^{-3} * T * t \end{aligned}$$

Elde edilen tahmini model denklemlerine bakıldığında her iki denklemin ikinci dereceden olduğu ve lineer terimleri de içerdiği görülmektedir.

Belirlenen modele göre elde edilen sonuçlar ve model tarafından oluşturulan tahmini değerler arasındaki fark, artık olarak adlandırılır. Regresyon analizinden sonra her iki yanıt için tahmini değer-gerçek değer grafiğinin (TD-GD grafiği) kontrol edilmesi faydalı olacaktır. Çinko ve demir için elde edilen TD-GD grafikleri Şekil 4'te görülmektedir.

Deneysel çalışma sonucu elde edilen noktaların grafikte oluşturulan doğrudan fazla saptadığı söylenebilir. Bunun dışında model yeterliliğinin test edilmesi için normal dağılım eğrisi de test edilip değerlendirilebilir. Bu örnek çalışmada her iki yanıt değeri için artıkların normal dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

Deneysel çalışmanın istatistiksel değerlendirmesinden sonra sonuçların optimize edilmesi gerekir. Örnek çalışmada iki farklı yanıt değeri olduğu biliniyor. Ancak çalışmanın kuramsal temelinde çinko metalinin çözeltilde en fazla olduğu şartları araştırıp optimize etmenin yanı sıra, liç edilen malzeme bünyesinde bulunan

ve esasen çözültide kirletici olarak düşünölen demirin minimum miktarda çözültiye geçtiği

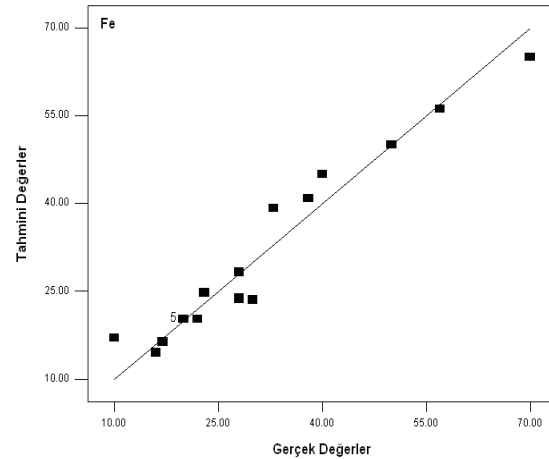
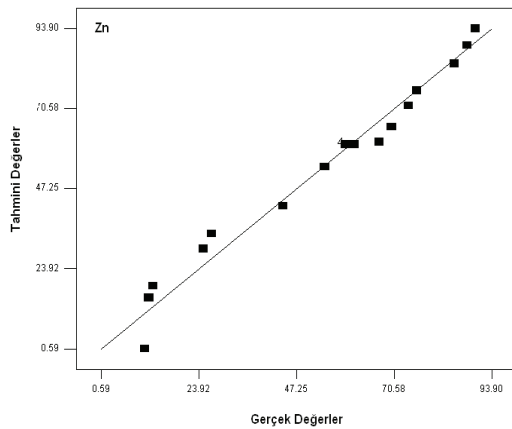
şartların araştırılması optimizasyon kriterlerini oluşturmaktadır.

Çizelge 4. Zn için ANOVA değerleri (R^2 :0,9733, R^2_{adj} :0,9493, Std.Sapma: 5,63)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	11574,07	9	1286,01	40,55	< 0,0001
C	10510,19	1	10510,19	331,42	< 0,0001
T	65,30	1	65,30	2,06	0,1818
t	643,24	1	643,24	20,28	0,0011
C ²	301,47	1	301,47	9,51	0,0116
T ²	15,53	1	15,53	0,49	0,5000
t ²	74,63	1	74,63	2,35	0,1560
CT	0,50	1	0,50	0,016	0,9026
Ct	2,00	1	2,00	0,063	0,8068
Tt	0,50	1	0,50	0,016	0,9026
Artan	317,13	10	31,71		
Uyum eksikđi	315,13	5	63,03	157,56	< 0,0001
Saf hata	2,00	5	0,40		

Çizelge 5. Fe için ANOVA değerleri (R^2 :0,9453, R^2_{adj} :0,8961, Std.Sapma: 4,84)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestleşme Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	Prob>F
Model	4052,48	9	450,28	19,20	< 0,0001
C	2781,68	1	2781,68	118,61	< 0,0001
T	15,20	1	15,20	0,65	0,4395
t	285,20	1	285,20	12,16	0,0058
C ²	774,61	1	774,61	33,03	0,0002
T ²	70,06	1	70,06	2,99	0,1146
t ²	227,44	1	227,44	9,70	0,0110
CT	18,00	1	18,00	0,77	0,4015
Ct	2,00	1	2,00	0,085	0,7762
Tt	2,00	1	2,00	0,085	0,7762
Artan	234,52	10	23,45		
Uyum eksikđi	231,18	5	46,24	69,36	0,0001
Saf hata	3,33	5	0,67		



Şekil 4. Metal çözümler oranları için tahmini değeri-gerçek değeri (TD-GD) grafiği.

Belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda örnek çalışmada elde edilen yanıt değerleri optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucu farklı çözüm noktaları ortaya çıkmaktadır. Ön görülen deneysel çalışmanın sonucu elde edilen optimum liç koşulları ve elde edilecek muhtemel yanıt değerleri Çizelge 6'da görülmektedir.

Çizelge 6'dan görüldüğü üzere C, T ve t ile temsil edilen asit derişimi, liç sıcaklığı ve liç süresi parametreleri için belirlenen çözüm noktalarında deneysel çalışma yapıldığında çinkonun yaklaşık %69'u ve demirin ise yaklaşık %26'sı çözeltilmeye alınabilir. Dikkat edilecek olursa, deneysel çalışma verilerinde daha yüksek çinko çözünme oranı elde edildiği görülebilir. Sadece çözeltilmeye geçen çinkonun maksimum olacağı deney şartları göz önünde bulundurulseydi Şekil 5a ve 5b'de görüldüğü üzere çinkonun neredeyse %95'nin çözeltilmeye alınabileceği görülmektedir. Ancak, optimizasyon aşamasında çözüm noktalarının belirlenmesi için çözeltilmeye minimum miktarda demirin de geçtiği şartlar göz önünde tutulmuştur. Çünkü gerçek bir proses uygulamasında çözeltilmeye geçen demirin kirletici olması, liç çözeltilmesinin demirden arındırılması için ikinci bir işlem basamağına ihtiyaç duyulmasını gerektirir. Bunun sonucu olarak optimum çözüm önerisinde çinko ve demirin birlikte ele alınması, optimum şartlarda daha düşük çinko çözünme yüzdesi değerinin elde edilmesinin doğal olduğu düşünülmektedir.

Optimum şartlarda elde edilen metal çözünme oranı değerleri üç boyutlu ve/veya kontur grafiklerle ortaya konulabilir. Yukarıda verilen örnek çalışmanın sonucu elde edilen grafikler çinko ve demir için sırasıyla Şekil 5 ve 6'da görülmektedir. Bu tür grafikler esasen iki parametrenin birbiriyle etkileşimini ve bu etkileşimin yanıt üzerindeki etkisini göstermesi açısından oldukça faydalıdır. Diğer taraftan grafiklerin alt kısmında görülen kontur çizgilerinde soğan halkasına benzer elips çizgilerin varlığı, söz konusu yanıt değeri için optimum bölgenin yakalandığını göstermektedir. Örnek olarak verilen bu çalışmada elde edilen grafiklere bakılarak sonuçlar hakkında pek çok yorum yapılabilir.

Şekil 5c'de görüldüğü üzere çinko çözünmesi için elde edilen yanıt grafiklerinde optimum bölgenin yakalandığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan Şekil 6a,b ve c'de yine optimum bölgelerin varlığı görülmektedir. Demir için elde edilen grafiklerde optimum bölgelerin demirin çözeltilmeye en az geçtiği bölgelerde oluştuğu anlaşılmaktadır. Üç boyutlu grafiklerin dışında ayrıca bir faktör grafiği ve küp grafik kullanma imkânı da bulunmaktadır.

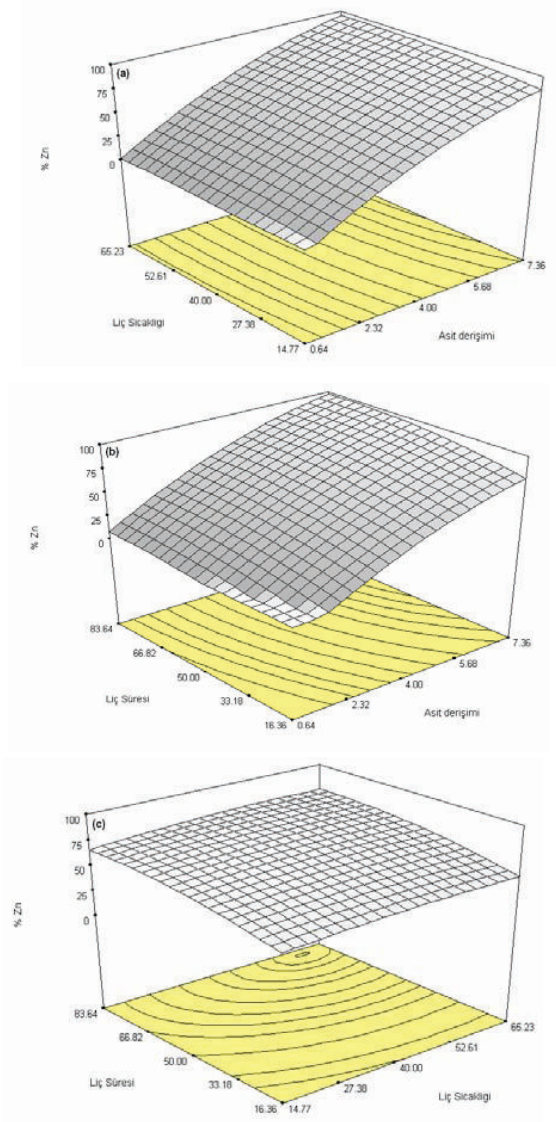
5. SONUÇLAR

Metalik cevher yataklarındaki işletilebilir tenör miktarı gün geçtikçe düşmektedir. Cevherlerin işletilmesi ve son kullanım aşamasına kadar geçen süreçte pek çok proses uygulanmakta olup bu proseslerin optimum şartlarda uygulanması bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu proseslerden biri olan hidrometalurjik işlemleri kapsayan bütün araştırmalarda ve uygulamalarda yanıt yüzey yöntemlerinin kullanılması son on yıl içinde artış göstermiştir. Yanıt yüzey yöntemlerinin sunduğu avantajlardan dolayı her türlü çalışmada kullanılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir. Ancak, yanıt yüzey yöntemlerinin kullanılması hususunda yöntemin uygulanmasında bazı önemli noktaların göz ardı edilmesinin dezavantaj getireceği unutulmamalıdır. Bu dezavantajların başında ön deneme yapılmadan ve yeterli veriye ulaşmadan deneysel tasarımın gerçekleştirilmesi ve tanımlanan veya seçilen polinom denkleminin derecesi önemli bir yer tutmaktadır (Baş ve Boyacı, 2007). Polinom denklemi derecesinin belirlenmesi oldukça önemli bir nokta olup, araştırmacının deney sistemini tanımasıyla yakından ilgilidir. Diğer taraftan deneysel tasarım yapmadan önce yeterli sayıda ön deneme yapılması ve/veya tasarım taraması yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir. Liç çalışmalarında reaksiyon kinetiğinin incelenmesi hususunda da yanıt yüzey yöntemlerinin yetersiz kaldığı söylenebilir.

Bir çalışmanın yanıt yüzey yöntemleri ile yapılması için uygun bir ön modelin belirlenmesi gerekir. Bu model tasarımı seçilirken deneysel sistemin, uygulama alanının ve etkin

Çizelge 6. Örnek Liç Çalışmasında CCD Modeline Göre Elde Edilen Optimum Çözüm Noktaları

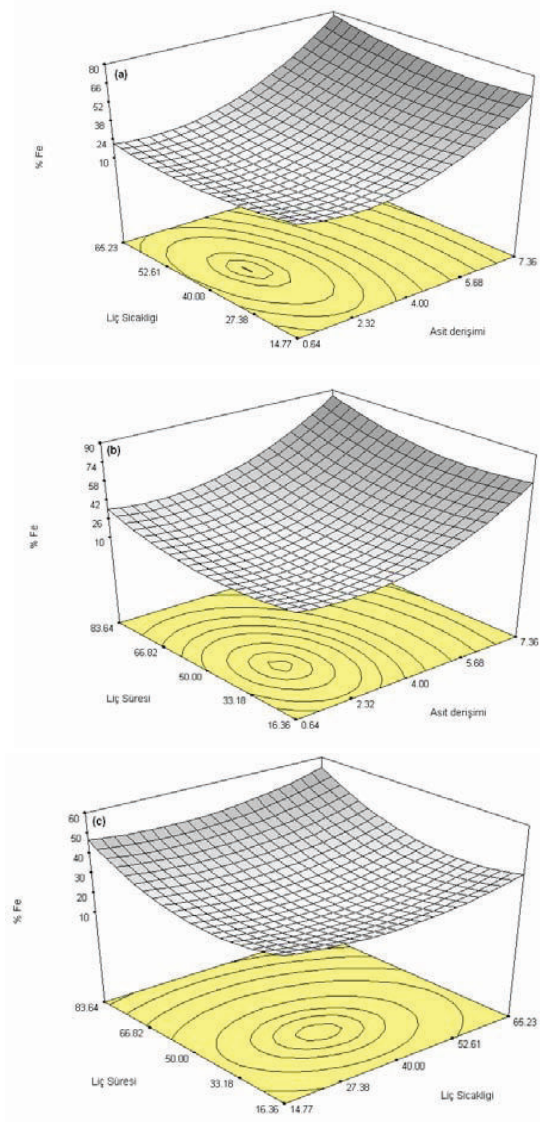
Çözüm No	C	T	t	Tahmini % Zn	Tahmini % Fe
1	4,63	40,48	50,69	68,80	25,74
2	4,63	40,53	50,68	68,79	25,73



Şekil 5. Çinko çözünmesi için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi.

değişkenlerin iyi bilinmesi, uygun bir model düzeni seçiminde yardımcı olmaktadır.

Sonuç olarak, yanıt yüzey yöntemlerinde uygun bir model düzeninin uygulamalı mühendislik bilimlerinin tamamında kullanılması önerilmektedir. Çok değişkenli bir hidrometalurji çalışmasında RSM teknikleri kullanılarak sınırlı sayıda deneysel çalışma ile çok sayıda sonuç elde edilebilmekte, sonuçlar istatistiksel olarak analiz edilebilmekte ve elde edilen grafikler yardımı ile sonuçların irdelenmesi daha sağlıklı, güvenilir ve kolay yapılabilmektedir.



Şekil 6. Demir çözünmesi için parametrelerin etkileşimi ve sonuç üzerindeki etkisi.

KAYNAKLAR

Akcil, A., 2002; A Preliminary Research on Acid Pressure Leaching of Pyritic Copper Ore in Kure Copper Mine Turkey, Minerals Engineering, **15**, 1193-1197.

Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., 2009; Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study, Chemosphere, **75**, 1483-1491.

- Anderson, M.J., Whitcomb, P.J., 2004; "RSM Simplified: Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments", <http://www.statease.com/pubs/rsmsimpexcerpts--chap1.pdf>
- Antony, J., 2003; Design of Experiments for Engineers and Scientists, Elsevier Science & Technology Boks, ISBN: 0750647094.
- Baş, D., Boyacı, İ.H., 2007; Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology, Journal of Food Engineering, **78**, 836-845.
- Bidin, H., Basri, M., Radzi, S.M., Arif, A., Rahman, R.N.Z.R.A., Salleh, A.B., 2009; Optimization of lipase-catalyzed synthesis of palm amino acid surfactant using response surface methodology (RSM), Industrial Crops and Products, **30**, 206-211.
- Chen, G., Xiong, K., Peng, J., Chen, J., 2010; Optimization of combined mechanical activation-roasting parameters of titania slag using response surface methodology, Advanced Powder Technology, **21**, 331-335.
- Çalban, T., Çolak, S., Yeşilyurt, M., 2006; Statistical modeling of Chevreul's salt recovery from leach solutions containing copper, Chemical Engineering and Processing, **45**, 168-174.
- Demir, F., Dönmez, B., 2008; Optimization of the dissolution of magnesite in citric acid solutions, International Journal of Mineral Processing, **87**, 60-64.
- Dönmez, B., Ekinçi, Z., Çelik, C., Çolak, S., 1999; Optimisation of the chlorination of gold in decopperized anode slime in aqueous medium, Hydrometallurgy, **52**, 81-90.
- Dreisinger, D., Abed, N., 2002; A Fundamental Study of the Reductive Leaching of Chalcopyrite Using Metallic Iron Part: Kinetic Analysis, Hydrometallurgy, **66**, 37-57.
- Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M. S., Rashchi, F., 2009; Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology, Hydrometallurgy, **95**, 316-324.
- Gönen, F., Aksu, Z., 2008; Use of response surface methodology (RSM) in the evaluation of growth and copper (II) bioaccumulation properties of *Canadida utilis* in molasses medium, Journal of Hazardous Materials, **154**, 731-738.
- Han, K.N., Meng, X., 2003; Recovery of Copper from Its Sulphides and Other Sources Using Halogen Reagents and Oxidants, Minerals & Metallurgical Processing, **20**, 160-164.
- Havlik, T., Miskufova, A., Tatarka, P., 2000; Modern Methods of Oxidative Chalcopyrite Leaching, Acta Metallurgica Slovaca, **4**, 62-68.
- Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2001; Enhancement of Chalcopyrite Leaching by Ferrous Ions in Acidic Ferric Sulphate Solutions, Hydrometallurgy, **60**, 185-197.
- Hyvarinen, O., Hamalainen, M., 2005; HydroCopper-A New Technology Producing Copper Directly from Concentrate, Hydrometallurgy, **77**, 61-65.
- Joglekar, A.M., May, A.T., 1987; Product Excellence Through Design Of Experiments, Cereal Foods World, **32(12)**, 857-860.
- Khajeh, M., 2009; Optimization of microwave-assisted extraction procedure for zinc and copper determination in food samples by Box-Behnken design, Journal of Food Composition and Analysis, **22**, 343-346.
- Konishi, Y., Tokushige, M., Asai, S., Suzuki, T., 2001; Copper Recovery from Chalcopyrite Concentrate by Acidophilic Thermophile *Acidianus brierleyi* in Batch and Continuous-Flow Stirred Tank Reactors, Hydrometallurgy, **59**, 271-282.
- Lazic, Z.R., 2004; "Design of Experiments in Chemical Engineering" Wiley-VCH Verlag GmbH-Co.KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-31142-4, 157-162.
- Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F., 2000; The Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions, Hydrometallurgy, **56**, 189-202.

- Mead, R., Pike D.J., 1975; A Biometrics Invited Paper. A Review of Response Surface Methodology from a Biometric Viewpoint, *Biometrics*, **31(4)**, 803-851.
- Mohapatra, S., Pradhan, N., Mohanty, S., Sukla, L.B., 2009; Recovery of nickel from lateritic nickel ore using *Aspergillus niger* and optimization of parameters, *Minerals Engineering*, **22**, 311-313.
- Montgomery, D.C., 2001; Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, Inc., 5th Edition, USA, ISBN: 0-471-31649-0.
- Prasad, S., Pandey, B.D., 1998; Alternative Processes for Treatment of Chalcopyrite, *Minerals Engineering*, **11**, 763-781.
- Romero, R., Mazuelos, A., Palencia, I., Carranza, F., 2003; Copper Recovery from Chalcopyrite Concentrates by the BRISA Process, *Hydrometallurgy*, **70**, 205-215.
- Sharma, S., Malik, A., Satya, S., 2009; Application of response surface methodology (RSM) for optimization of nutrient supplementation for Cr(VI) removal by *Aspergillus lentulus* AML05, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1198-1204.
- Shekarchizadeh, H., Kadivar, M., Ghaziaskar, H.S., Rezayat, M., 2009; Optimization of enzymatic synthesis of cocoa butter analog from camel hump fat in supercritical carbon dioxide by response surface method (RSM), *Journal of Supercritical Fluids*, **49**, 209-215.
- Şayan, E., Bayramoğlu, M., 2000; Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO₂ from red mud, *Hydrometallurgy*, **57**, 181-186.
- Tanyıldızı, M.S., Özer, D., Elibol, M., 2005; Optimization of α-amylase production by *Bacillus* sp. using response surface methodology, *Process Biochemistry*, **40**, 2291-2296.
- Walker, C.E., Parkhurst, A.M. 1984; Response Surface Analysis Of Bake-Jab Data With A Personal Computer, *Cereal Foods World*, **29(10)**, 662.
- Wei, W., Zheng, Z., Liu, Y., Zhu, X., 1998; Optimizing the Culture Conditions for Higher Inulinase Production by *Kluyveromyces* sp. Y-85 and Scaling-Up Fermentation, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **4**, 395-399.
- Xu, T.J., Ting, Y.P., 2004; Optimisation on bioleaching of incinerator fly ash by *Aspergillus niger*- use of central composite design, *Enzyme and Microbial Technology*, **35**, 444-454.
- Zhang, Z., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, Z., Zhang, L., Fernandez, Y., Menendez, J.A., 2010; Leaching zinc from spent catalyst: Process optimization using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **176**, 1113-1117.