

Juho Herlevi

RENIUMIN TALTEENOTTO METALLISEOKSESTA

Opinnäytetyö

KESKI-POHJANMAAN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Toukokuu 2010



TIIVISTELMÄ

Yksikkö Tekniikka ja liiketalous	Aika Toukokuu 2010	Tekijä/tekijät Juho Herlevi
Koulutusohjelma Kemiantekniikan koulutusohjelma		
Työn nimi Reniumin talteenotto metalliseoksesta		
Työn ohjaaja Staffan Borg		Sivumäärä 35+2
Työelämäohjaaja Kenneth Ekman		
<p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia Crisolteq Oy:lle reniumin liuotusta uudesta raaka-aineesta. Tärkein tarkoitus oli selvittää liuotuksen eri muuttujia ja sitä, miten ne vaikuttavat liuotuksen lopputulokseen. Muuttujia lähdettiin tutkimaan Plackett & Burman -ohjelman avulla. Koeajo -ohjelman tarkoituksena oli saada selville muuttujien vaikutukset mahdollisimman pienellä koeajomäärällä. Koeajoista saadut tulokset analysoitiin Mulreg -ohjelman avulla. Ohjelma ilmoitti mitkä muuttujista vaikuttivat eniten reniumin liuotuksen tuloksiin. Analyysien perusteella eniten liuotukseen vaikuttivat lämpötila, rikkihappoliuotuksen aika ja rikkihapon pitoisuus.</p> <p>Työn tulosten tarkoituksena oli antaa suunta tehtaalle siitä, minkälaisella reseptillä koeajot kannattaisi aloittaa. Työn tarkoituksena oli auttaa tietämään mitkä muuttujista ovat oleellisimpia.</p>		
Asiasanat renium, rikkihappo, vetyperoksidi.		

ABSTRACT

CENTRAL OSTROBOTHNIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES	Date May 2010	Author Juho Herlevi
Degree programme Chemical Engineering		
Name of thesis Rhenium Leaching from Mixed Metals		
Instructor Staffan Borg		Pages 35+2 Appendices
Supervisor Kenneth Ekman		
<p>The purpose of the thesis was to study rhenium leaching for Crisolteq Ltd. The most important thing was to learn which variables were the most relevant for leaching. These variables were studied by using the Plackett & Burman program.</p> <p>The main goal of the trial programs was to minimize the amount of trials. The results were examined by using the Mulreg software, which counted all the results and told which variables were important. The most important variables seemed to be the temperature, the reaction time in sulfuric acid and the concentration of sulfuric acid.</p> <p>The results of the thesis should help the factory in their leaching process and give more information about different variables.</p>		
Key words rhenium, sulphuric acid, hydrogen peroxide		

**TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
SISÄLLYS**

1 JOHDANTO	1
2 CRISOLTEQ OY	2
3 LIUOTUS	3
3.1 Liuotus yleisesti	3
3.2 Liuotusprosessit	3
3.3 Hapettava reaktoriliuotus	4
3.4 Liuotuksen suunnittelu	5
3.5 Laskut	6
4 METALLIEN ANALYTIikka	7
4.1 Yleisesti metallien analytiikasta	7
4.2 ICP-MS –laitteisto	7
5 RENUUM –METALLI	10
5.1 Renuumin historiaa	10
5.2 Renuumin ominaisuudet	10
5.3 Renuumin käyttö	11
5.3.1 Korkean lämpötilan nikkelseokset turbiineihin	11
5.3.2 Katalyytit	12
5.3.3 Muut korkealämpötilametalliseokset	12
5.3.4 Lämpötila –anturit	12
5.3.5 Sähköiset kytkimet	12
5.4 Renuumin primäärinen tuotanto	13
5.5 Renuumin valmistus kierrätysmateriaalista	13
5.6 Renuumin hinta	14
6 RENUUMIN LIUOTUS	15
6.1 Tavoitteet	15
6.2 Koelaitteisto	15
6.3 Laboratoriokokeet	16
6.3.1 Liuotuskokeen 1 kuvaus	18
6.3.2 Liuotuskokeen 2 kuvaus	19
6.3.3 Liuotuskokeen 3 kuvaus	20
6.3.4 Liuotuskokeen 4 kuvaus	21
6.3.5 Liuotuskokeen 5 kuvaus	22
6.3.6 Liuotuskokeen 6 kuvaus	23
6.3.7 Liuotuskokeen 7 kuvaus	24
6.3.8 Liuotuskokeen 8 kuvaus	25
6.3.9 Analyysit	25

7 TULOSTEN TARKASTELU	27
7.1 Tulokset	27
7.2 Tulosten analysointi	33
7.3 Tulosten yhteenveto	34
LÄHTEET	35
LIITTEET	
Liite 1. Tulosten analysointi 5 %	
Liite 2. Tulosten analysointi 10 %	

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tein Crisolteq Oy:lle Kokkolaan. Crisolteq Oy:n tehdas sijaitsee Kokkolan teollisuusalueella ja toimii OMG Kokkola Chemicals Oy:n tiloissa vuokralla. Yrityksen toiminta perustuu uusien teknologioiden kehittämiseen ja tavoitteena on arvokkaiden ainesosien talteen ottaminen kemianteollisuuden sivuvirroista. Käsiteltäväksi otetaan esimerkiksi käytettyjä katalyyttejä sekä sivuvirtojen tuotejäämiä.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia uutta tuotetta, jota alettaisiin käsitellä tehtaalla. Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää märkämenetelmää (liuotusta) metallien talteen ottamiseksi metalliseoksesta. Pää tavoitteena oli erottaa renium, nikkeli ja koboltti. Perusmenetelmäksi valittiin hapettava happoliuotus, jolloin eräänä tavoitteena oli optimoida reaktio -olosuhteet.

Työ suoritettiin Teknologiaakeskus KETEK Oy:llä, jossa tehtiin opinnäytetyöhön liittyvät koeajot reaktio-olosuhteiden optimoimiseksi. Koeajomäärien takia oli hyvä löytää sopiva koeajo-ohjelma, jotta koeajot saataisiin suoritettua mahdollisimman pienellä koeajomäärällä.

2 CRISOLTEQ Oy

Crisolteq Oy on koetuantolaitos, joka aloitti toimintansa joulukuussa 2008. Yhtiö on kumminkin perustettu jo vuonna 2005, jolloin alettiin tutkia ioninesteitä yhteistyössä Teknologiakeskus KETEK Oy:n kanssa. Tutkimuksien tulokset olivat lupaavia ja rahoitus koetehtaaseen oli saatu, joten rakentaminen OMG Kokkola Chemicalsin tiloissa aloitettiin toukokuussa 2008.

Koetuantolaitoksen tarkoituksena on talteen ottaa arvokkaita metalleja metalliseoksista ja pääsääntöisesti katalyyteistä. Idean keskeisenä osana on kierrättää käytöstä poistettuja materiaaleja ja ottaa talteen niistä arvokkaita ainesosia. Koetoiminnan tavoitteet ovat seuraavat: ratkaista talteenottoprosesseihin liittyviä teknisiä ongelmia, selvittää prosessien taloudellisuutta, selvittää prosessien mahdollinen toimivuus teollisessa mittakaavassa ja selvittää mahdollisuudet sivuvirtojen hyödyntämiseksi.

Koetuantolaitos on tyypiltään monitoimilaitos, jossa pystytään suorittamaan kemiallisia reaktioita lämmittämällä ja sekoittamalla. Tuotantolaitoksessa pystytään suorittamaan yksinkertaisia tislauksia, liuotuksia, liuos–liuosuttoja, liuos–kiintoaine uuttoja ja suodatuksia. Perusprosessissa ajetaan reaktoreihin eri reagenssit, lämmitetään ja sekoitetaan tietyillä arvoilla. Reaktion lopussa tuotteet yleensä erotetaan toisistaan joko suodattamalla tai faasierotuksella. Prosessit vaihtelevat tietysti eri ajoissa eri lailla.

3 LIUOTUS

3.1 Liutus yleisesti

Liutusta käytetään yleisesti metallien erotukseen malmeista. Liutus suoritetaan raaka-aineen mukaan, joko suoraan kasaliuotuksella tai liutusreaktorissa. Valittaessa oikeanlaista liutusmenetelmää on otettava huomioon liuotettava materiaali ja sen epäpuhtaudet, liuotukseen sopivat kemikaalit, haluttu talteenottoaste, liuotusaika, ympäristövaikutukset ja kustannukset. (Hydrometallurgia. 2003.)

Liutusmenetelmää valittaessa on otettava selvää siitä, kuinka hyvin liuotettava metalli tai metalliseos liukenee liuottimeen. Tärkeää on myös huomioida taloudelliset seikat, kuten liuottimen kustannukset, liuottimen aiheuttamat vaatimukset laitteistolle ja se, kuinka taloudellisesti metalli saadaan talteen liuottimesta. Liuotuksessa käytettävien ja sen aikana syntyvien myrkyllisten aineiden haitallisuus ympäristölle on myös otettava tarkkaan huomioon. (Hydrometallurgisten liuosten termodynamiikka. 2009.)

Liuotukseen vaikuttavat monet eri tekijät. Yleensä liutusprosessia voidaan parantaa pienentämällä käytettävän materiaalin partikkelikokoa, nostamalla liuotuslämpötilaa ja parantamalla aineensiirtoa (esimerkiksi sekoitusta tehostamalla). (Hydrometallurgia. 2003.)

3.2 Liutusprosessit

Liutusprosessit voidaan jakaa kolmeen eri menetelmään: suoraliuotus, reaktori-liuotus (normaalipaineessa) ja autoklaaviliuotus. Suoraliuotusta käytetään yleisesti, kun liuotetaan suuria määriä köyhää malmia ja poisteita. Suoraliuotuksessa prosessi tapahtuu niin, että malmi kasataan kasoiksi ja liuotin syötetään kasan läpi. Kasojen alla on taso, josta läpi tuleva liuos otetaan talteen. (Hydrometallurgisten liuosten termodynamiikka. 2009.)

Reaktorissa tapahtuvaa liuotusta käytetään, kun liuotetaan rikkaita malmeja ja rikasteita. Reaktoriliuotus eroaa eniten suoraliuotuksesta siten, että reaktoreiden koot ovat paljon pienempiä verrattuna suuriin suoraliuotuskasoihin. Reaktoriliuotus mahdollistaa myös lyhyemmän liuotusajan, koska liuotusta voidaan edesauttaa sekoituksella, lämpötilaa nostamalla ja muilla parantavilla avuilla. (Hydrometallurgisten liuosten termodynamiikka. 2009.)

Autoklaaviliuotus on reaktoriliuotuksen erikoistapaus, jossa liuotuksen reaktiionopeutta voidaan nostaa. Reaktorissa vallitsee ylipaine, ja lämpötila saadaan nostettua yli liuoksen kiehumispisteen. (Hydrometallurgisten liuosten termodynamiikka. 2009.)

3.3 Hapettava reaktoriliuotus

Reaktoriliuotus on hydrometallurginen tapa erottaa tärkeät aineet (yleensä metallit) malmista. Reaktoreissa on sopiva liuotusliuos, joka mahdollistaa syötteen liukenemisen. Yleensä reaktoreissa on sekoittaja, joka auttaa kiinteän syötteen liuotuksessa ja nopeuttaa liuotusta. Liuotuskemikaalien lisäksi kaksi tärkeintä vaikuttajaa ovat liuotusaika ja sekoitustehokkuus (leikkaavuus) reaktorissa. Reaktoriliuotuksessa liuotusaika voi vaihdella tunnista useaan päivään prosessin mukaan. Reaktoriliuotuksessa syöte on yleensä hienompaa ainesta, ja se sisältää suuria pitoisuuksia erotettavia metalleja. (Hydrometallurgisten liuosten termodynamiikka. 2009.)

Liuotuksessa hapot jaetaan kahteen ryhmään: hapettaviin ja ei-hapettaviin. Ei-hapettavia happoja ovat HCl, HF, laimea HClO₄ ja laimea H₂SO₄. Ei-hapettavat hapot liuottavat metalleja, joiden negatiivinen pelkistyspotentiaali on suurempi kuin vedyn. Jos ei-hapettavat hapot eivät pysty liuottamaan metalleja on käytettävä hapettavia happoja, kuten HNO₃, väkevä H₂SO₄ tai väkevä HClO₄. (Heikkilä, P. & Reijola, H. & Ruth, O. & Vaahtojärvi, T. & Virkkanen, J. 2009.)

Hapettamisen apuna voidaan käyttää hapettimia. Hapettimet hapettavat muita aineita ja ottavat vastaan elektroneja. Vetyperoksidi (H₂O₂) on erittäin tehokas

hapetin, joka yksinään pystyy reagoimaan räjähdysmäisesti orgaanisen aineen kanssa. Sitä voidaan käyttää happoliuokseen tehostamaan sen hapettavia ominaisuuksia. Vetyperoksidi on korvannut perkloorihapon hapettimena. Vetyperoksidin hajoamistuotteet ovat vettä ja happea. (Heikkilä ym. 2009.)

3.4 Liuotuksen suunnittelu

Laboratoriokoeajoja lähdettiin suunnittelemaan, jotta reaktio-olosuhteet voitaisiin optimoida. Koeajoja suunniteltaessa päätettiin, että lähdetään tarkastelemaan seitsemää muuttujaa: raaka-aineen määrää, rikkihapon pitoisuutta, vetyperoksidin määrää, reaktiolämpötilaa, rikkihappoliuotuksen aikaa, vetyperoksidin syöttöaikaa ja sekoitusnopeutta.

Laboratoriokokeiden määrä olisi kasvanut todella suureksi, jos kaikki eri vaihtoehdot seitsemästä muuttujasta olisi tehty. Laboratoriokokeiden paljous ja aika olivat tekijöitä, joiden takia oli hyvä löytää koeajo-ohjelma, jolla taakkaa saataisiin helpotettua. Löysimme Plackett & Burman koeajo -ohjelman, jonka avulla pystyimme tutkimaan seitsemää muuttujaa kahdeksan koeajon avulla.

Tilastotieteilijät Plackett ja Burman halusivat kehittää matriisijärjestelmän, jonka avulla voitaisiin määritellä muuttujista, mistä todellisuudessa vaikuttavat. He halusivat järjestelmän, jossa löydettäisiin ns. tehokkaat muuttujat. Tehokkaat muuttujat ovat tekijöitä, jotka vaikuttavat merkittävästi prosessin toimimiseen ja tuloksiin. Vaikka kokeen tarkoituksena olisi maksimoida tai minimoida tulokset, tärkeää on tietää, mitkä muuttujista ovat tehokkaita. (White, J. 2007.)

Plackett ja Burman ovat kehittäneet monia eri malleja. Mallin valintaan vaikuttaa eniten, kuinka montaa muuttujaa halutaan kokeissa tarkastella. Malleja on aina 7 muuttujasta, jopa 19 muuttujaan. Tässä työssä valittiin käytettäväksi 7 muuttujan matriisin. (White, J. 2007.)

3.5 Laskut

Ensimmäisessä yhtälössä lasketaan, kuinka paljon nestettä on liuotuksessa.

$$1. \text{ Liuosta} = C_{\text{peroxid}} + V_{\text{tot}}$$

$$\text{esim: } 40 \text{ ml} + 360 \text{ ml} = 400 \text{ ml}$$

Toisessa yhtälössä lasketaan, kuinka paljon teoriassa reniumia pitäisi olla suodoksessa.

$$2. \text{ Teoreettinen määrä} = c_g \times Re_{\text{pit}} \times 1000$$

$$\text{esim: } 20 \text{ g} \times 1,8 \% \times 1000 = 360 \text{ mg}$$

Kolmannessa yhtälössä lasketaan analyysien perusteella, kuinka paljon reniumia todellisuudessa suodoksessa oli.

$$3. \text{ Määrä} = Re_{\text{ppm}} \times V_{\text{tot}}$$

$$\text{esim: } 403,3 \text{ ppm} \times 0,4 \text{ l} = 161,32 \text{ mg}$$

Neljännessä yhtälössä lasketaan saanto, kun tiedetään reniumin määrä todellisuudessa ja teoriassa.

$$4. \text{ Saanto} = \text{määrä} / \text{teoreettinen määrä} \times 100 \%$$

$$\text{esim: } 161,32 \text{ mg} / 360 \text{ mg} \times 100 \% = 44,81 \%$$

C_{peroxid} = Vetyperoksidin määrä millilitroina

V_{tot} = Liuksen määrä alussa

C_g = Syötteen määrä

Re_{pit} = Paljonko syötteenä on reniumia prosentteina

Re_{ppm} = Analyysistä saatu reniumipitoisuus liuoksessa

4 METALLIEN ANALYTIKKA

4.1 Yleistä metallien analytiikasta

Metallianalytiikka on metallien ja yleisemmin alkuaineiden analysointia. Analytiikassa on yleisesti tärkeää itse analyysi, joka antaa tietoa näytteen kemiallisesta koostumuksesta. Kemiallinen koostumus voi olla aineen tai yhdisteen pitoisuus näytteessä, isotooppien suhde näytteessä tai alkuaineen spesiaatio näytteessä. (Harvey,D. 2000.)

Metalleja ja alkuaineita tutkitaan analyysilaitteilla, jotka ovat olleet käytössä jo pitkän aikaa. Perustekniikoista AAS, ICP-OES, ICP-MS, XRD ja XRF ovat käytössä eri tieteen aloilla. Nykyiset detektointitekniikat ovat tarkempia ja herkempiä kuin vanhemmat tekniikat. Uusilla tekniikoilla tutkitaan yhdisteitä, joiden konsentraatiot ovat femto- (10^{-15}) tai attogrammoja (10^{-18}) yhdessä grammassa näytettä. (Harvey,D. 2000.)

4.2 ICP-MS -laitteisto

ICP-MS -järjestelmä on yksi parhaista epäorgaanisen kemian mittausjärjestelmistä, jolla on mahdollista määrittää melkein kaikki jaksollisen järjestelmän alkuaineet mitattavat pitoisuudet ovat 1 ppt–500 ppm. Ainoastaan jalokaasut, H, N, O, F, Cl, Ir, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac ja Np-Lw jäävät määrittämättä. ICP-MS -analyysi on erittäin suosittu monessa erityyppisessä analytiikassa teollisuudessa, tutkimus- ja opetuslaboratorioissa ja kliinisessä analyysissä. (Heikkilä, ym. 2009.)

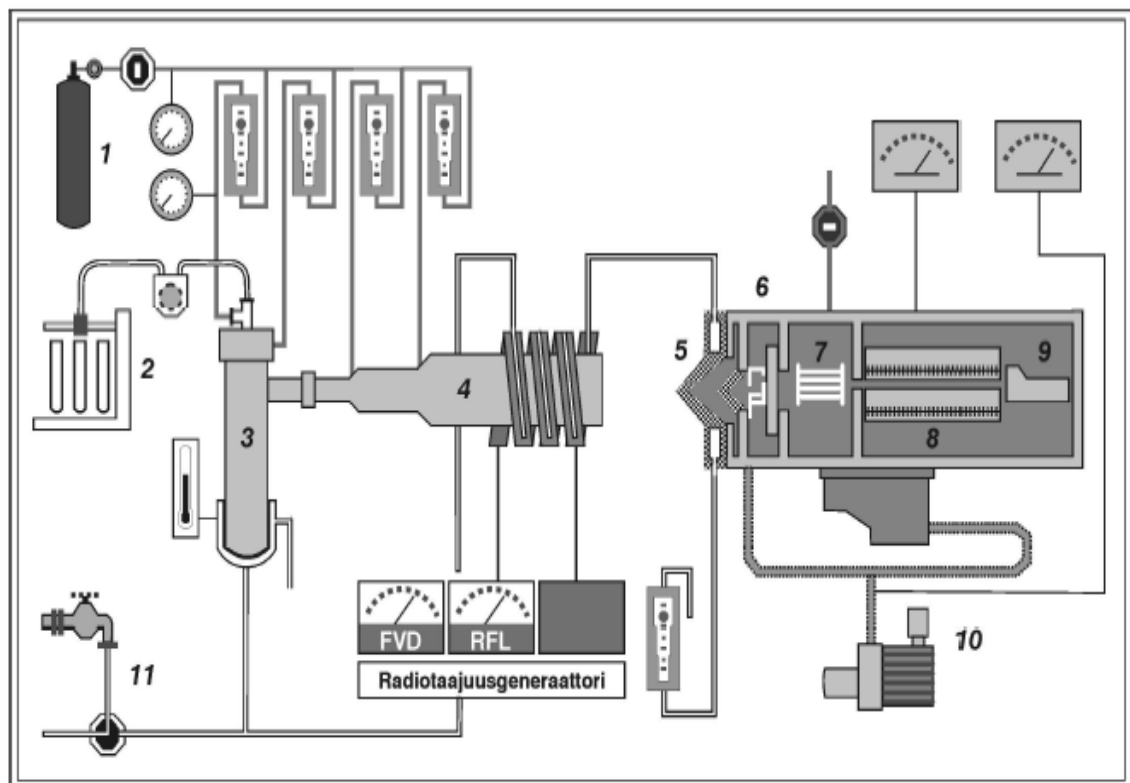
ICP on ionilähde, jonka lämpötila on erittäin korkea. ICP hajottaa näytteen molekyylit alkuaineioneiksi, jotka etenevät edelleen detektorille. Määritys voidaan tehdä semikvantitatiivisesti tai kvantitatiivisesti. MS on massaspektrometri, joka tunnistaa ICP:n tuottamat ionit niiden massavaraussuhteen perusteella. ICP-

MS-laite nähdään kokonaisuudessaan seuraavalla sivulla (KUVIOSSA 1). (Heikkilä, ym. 2009.)

ICP-MS -analyysin huonoja puolia ovat laitteiston korkea hankintahinta ja korkeat käyttökustannukset. ICP-MS -laite maksaa noin 120 000 €, ja sen argonin kulutus on vähintään 15 l/min. ICP-MS -laite vaatii myös oman huonetilan, jossa ei saa tehdä näytteen käsittelyä. Yhtenä puutteena voidaan myös pitää sitä, että ICP-MS- laitteella ei ole mahdollista mitata kemiallisesti erilaisia fraktioita. (Heikkilä, ym. 2009.)

ICP-MS -analyysin hyvät puolet ovat kuitenkin suuremmat kuin huonot puolet. Hyviä puolia ovat laaja mitta-alue, ylivoimainen nopeus ja isotooppifraktiointi verrattuna muihin käytössä oleviin menetelmiin. Reaktio/törmäyskammio on todella tehokas poistamaan häiriöitä. Massaspektrometria on myös ainoa menetelmä, joka hyväksytään, kun haetaan oikeudellista näyttöä. Simultaanianalyysi auttaa osaltaan pitämään ainekohtaisten analyysien kustannuksia kohtuullisen alhaisina, vaikka laitteen käyttökustannukset ovat muuten korkeat. (Heikkilä, ym. 2009.)

- 1) Plasmakaasusäiliö
- 2) Näytteensyöttö tavallisesti peristalttisella pumpulla
- 3) Sumutin ja sumutinkammio (Nebulizer/Spray chamber)
- 4) Plasmasoihtu (Torch) ja kela
- 5) Väliosia (Interface) kartioineen
- 6) Ionilinssistö (Ion lens)
- 7) Reaktio/törmäyskammio
- 8) Massa-analysaattori
- 9) Detektori
- 10) Alipainejärjestelmä
- 11) Vesijäähdytys sumutuskammiolle, kelalle ja kartoille.



KUVIO 1. ICP-MS-laitteen komponentit

5 RENIUM -METALLI

5.1 Reniumin historiaa

Reniumin löysi saksalainen tutkimusryhmä, johon kuuluivat tutkijat Walter Noddack, Ida Tacke ja Otto Berg. Nämä tiedemiehet tiesivät, että alkuaineiden jaksollisesta järjestelmästä puuttui kaksi alkuainetta. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä on taulukko, josta nähdään, mitkä aineet kuuluvat mihinkin ryhmään ja mitkä ovat ominaisuudet. (Hamilo, M. & Niinistö, L. & Pauku, T. & Mannila, J. & Björkholm, S. 2007.)

Vuonna 1925, samainen saksalainen tutkimusryhmä kertoi löytäneensä molemmat puuttuvat alkuaineet. Ryhmä oli oikeassa alkuaineesta numero 75 (renium), mutta väärässä toisesta alkuaineesta. Toinen puuttuvista alkuaineista löydettiin vuonna 1937, ja se tunnetaan nykyään nimellä teknetium. Renium (rhenium englanniksi) sai nimensä Saksan läpi kulkevan Reinjoen latinankielisestä nimestä Rhenus. (Hamilo, ym. 2007.)

Tarkianiitti löydettiin ensimmäisen kerran vuonna 1991 Stillwaterin kromi- ja platiinaesiintymästä otetuista näytteistä ja se nimettiin myöhemmin tarkianiitiksi. Tarkianiitti sisältää yli 50 % reniumia. Tarkianiitti on rikkiyhdiste, jonka metallisia pääalkuaineita ovat renium, molybdeeni, kupari ja osmium. Venäjän kuriileilta, Iturup-saaren Kudravyi-tulivuorelta löydettiin samoihin aikoihin reeniitiksi nimetty mineraali, joka sisältää suuria määriä reniumia. Reniumia sisältää myös molybdeenihohde ja gadoliniumi. (Isomäki, O. & Volborth, A. 2006.)

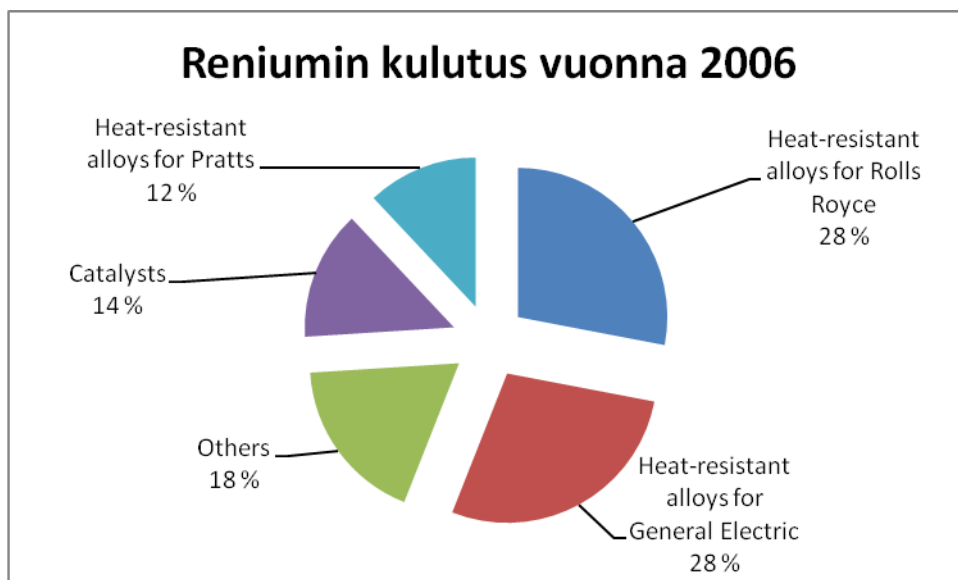
5.2 Reniumin ominaisuudet

Renium kuuluu palatinametalleihinkin, joita esiintyy luonnossa erittäin harvoin. Maankuoressa reniumia on vain 1 mg tonnissa. Renium on olomuodoltaan hopeanvalkoinen, kiiltävä, sitkeä, venyvä ja raskas metalli, jonka elektronegatiivisuus on 1,9 (Pauligin asteikkoa). Reniumin sulamispiste on 3180 celsiusastetta

ja kiehumispiste on 5627 celsiusastetta. Tämän takia reniumia käytetään yleisesti, kun mitataan korkeita lämpötiloja. (Hamilo, ym. 2007.)

5.3 Reniumin käyttö

Reniumin suurimmat käyttökohteet ovat korkean lämpötilan metalliseokset ja katalyytit. Reniumia käytetään myös lämpötila -antureissa, sähköisissä kytkimissä, sytytystulpissa, röntgenlaitteissa, gyroskoopissa ja monissa muissa sovelluksissa. (Naumov 2007, 422.)



KUVIO 2. Reniumin kulutus vuonna 2006 (Naumov 2007.)

5.3.1 Korkean lämpötilan nikkelseokset turbiineihin

Yksi merkittävimmistä nykyaikaisen lentokone propulsiotekniikan ongelmista on lisätä toimivan kaasun lämpötilaa. Viime vuosina suihkulentokoneiden kehityksessä on saatu turbiinille tulevan kaasun lämpötila nostettua 1600–1700 celsiusasteeseen. Tämän on mahdollistanut Ni-Re metalliseoksista tehdyt lämpövastukset, joita on käytetty valettaessa uudensukupolven turbiinien siipiä. Re-pitoisuus turbiinien siivissä on 4–7 %. Nämä menetelmät käyttävät 70 % maailman reniumista. (Naumov 2007, 422.)

5.3.2 Katalyytit

Reniumin ja sen yhdisteiden avulla voidaan muodostaa monia eri katalyyttejä moniin eri prosesseihin. Suurimpia katalyyttien käyttäjiä ovat kemian- ja petrokemian teollisuus. Reniumia sisältävät katalyytit ovat saavuttaneet parhaimmat arvot raakaöljyn krakkauksessa. Niiden käyttö bensiinin valmistuksessa tarjoaa 40–55 %:n nousun tuottavuudessa, ja se lisää keveiden lajitteiden tuotantoa ja oktaanilukua. Pt-Re -katalyyttejä käytetään lisääntyvästi autojen pakokaasu suodattimissa. Noin 14 % kaikesta reeniumista käytetään näihin tarkoituksiin. (Naumov 2007, 422.)

5.3.3 Muut korkealämpötilametalliseokset

Metalliseokset, jotka sisältävät reniumia, volframia, molybdeenia ja tantaalia kestävät korkeita lämpötiloja ja niillä on korkea muokattavuus. Niitä käytetään ilmailu- ja avaruusteknologiassa kriittisten osien valmistuksessa. Esimerkiksi metalliseos, joka sisältää Ta-2.5 %, Re-8 % ja volframia, käytetään suojaamaan avaruusaluksia kuumudelta, kun ne laskeutuvat avaruudesta ilmakehään. (Naumov 2007, 422.)

5.3.4 Lämpötila -anturit

Reniumilla ja sen metalliseoksilla, jotka sisältävät volframia ja molybdeenia on korkea lämpöjännite. Kehittyneimmät termoparit valmistetaan näistä metalliseoksista, koska niillä on korkea mittaustemperatuurilämpötila (2800 °C), häviämätön muokattavuus ja mahdollisuus toimia eri atmosfääreissä. (Naumov 2007, 422.)

5.3.5 Sähköiset kytkimet

Oksidi Re_2O_7 kytkin muodostuu kontaktipinnasta, jolla on suuri haihtuvuus. Pinta höyrystyy lämmityksen johdosta, ja tämä mahdollistaa itsestään puhdistuvan kontaktipinnan erikoiskytkimille. (Naumov 2007, 422.)

5.4 Reniumin primäärinen tuotanto

Ensimmäisen kerran reniumia tuotettiin teollisessa mittakaavassa 1930-luvulla Saksassa. Silloinen tuotanto oli noin 170 kg vuodessa. Tästä voi päätellä, että on kyse harvinaisesta metallista. Reniumin tuotanto on noussut rajusti, kun verrataan tämän päivän lukemiin määriä, joita 1930-luvulla tuotettiin. Tuotannon kasvusta huolimatta renium on hyvin harvinainen metalli. Kuviosta 3 näkee, kuinka paljon nykypäivänä reniumia tuotetaan ja kuinka tuotanto on kasvanut. (Naumov 2007, 422.)



Kuvio 3. Renium tuotanto vuosina 1974-2005 (Naumov 2007.)

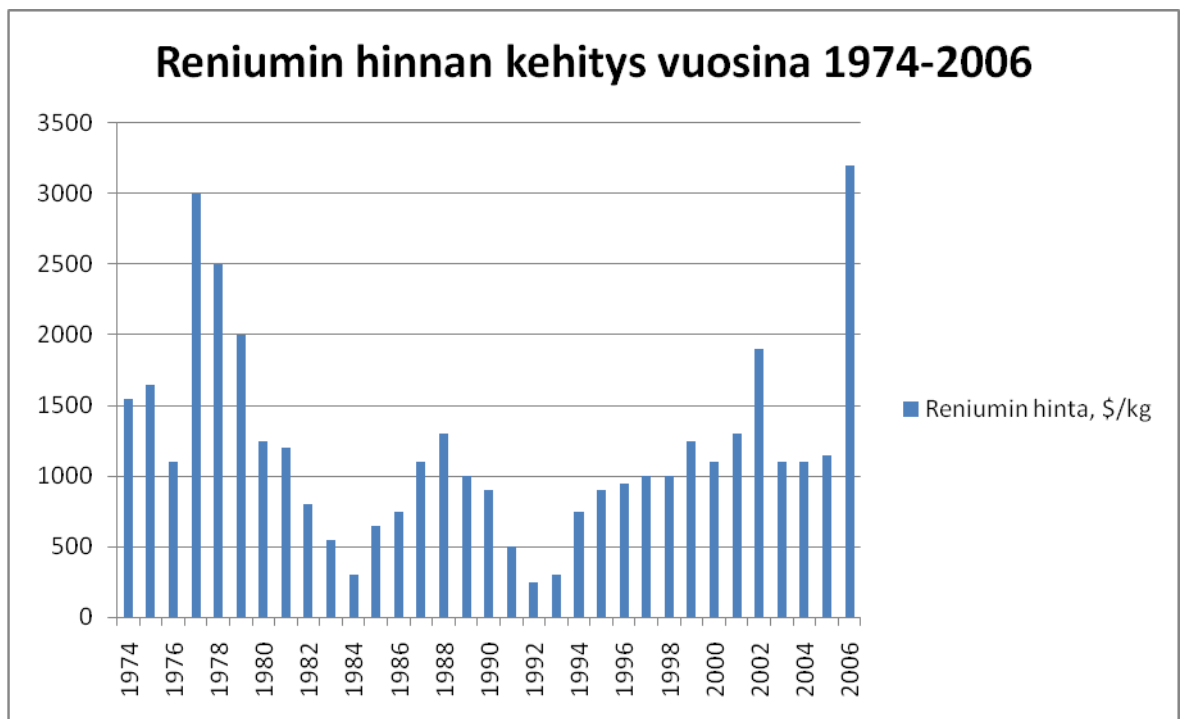
5.5 Reniumin valmistus kierrätysmateriaalista

Reniumia saadaan kierrätettyä Pt-Re -katalyyteistä noin 4 t/ vuodessa. Suurimpia Yrityksiä, jotka tuottavat reniumia kierrätetystä materiaalista, ovat W.C. Heraes GmbH ja H.C. Starck. Bayer Groupin subdivisioona. (Naumov 2007, 422.)

5.6 Reniumin hinta

Vuonna 1925 renium oli todella kallista. Yhden gramman valmistus maksoi arviolta 15 000 \$. 1940-luvulla teknologia kehittyi ja hinta laski kovasti, noin 14 \$/grammalta. Reniumin hinta jatkoi laskemistaan 1950- ja 1960-luvulla. Tuohon aikaan reniumia käytettiin metalliseoksissa, joita käytettiin ydinreaktoreissa polttoaine -elementtien ulkopinnoissa. Myös öljyteollisuus käytti reniumia katalyytteihin. (Naumov 2007, 422.)

Reniumin hinta on vaihdellut vuosikymmenten aikana kovasti ja välillä hinta on noussut (esimerkiksi öljykriisin aikaan), kun uusia käyttökohteita on löytynyt. Nykypäivänä ilmailuteollisuuden takia reniumin hinta on taas korkeimmillaan pitkään aikaan. (Naumov 2007, 422.)



KUVIO4. Reniumin hinnan kehitys vuosina 1974 –2006 (Naumov 2007.)

6 RENIUMIN LIUOTUS

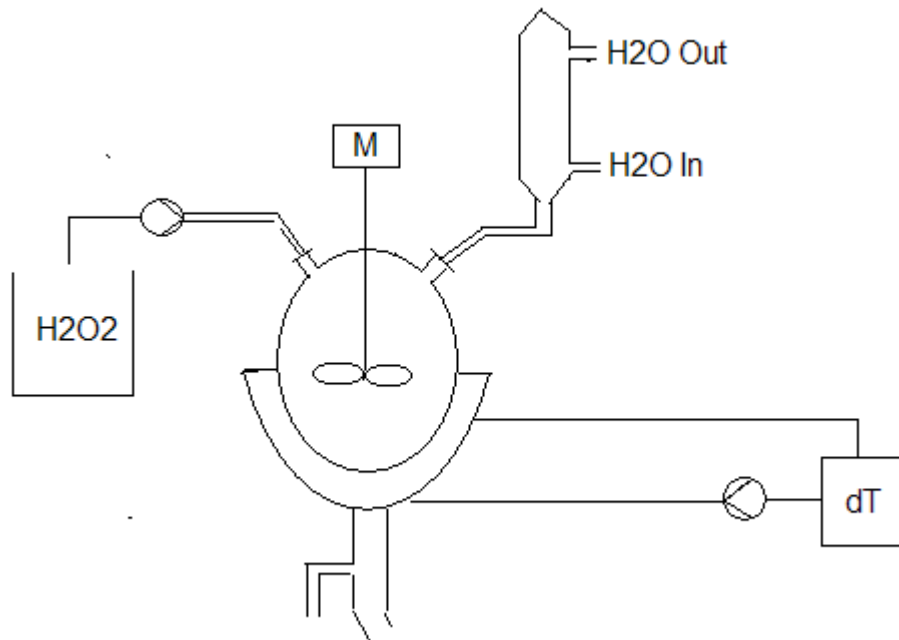
6.1 Tavoitteet

Tavoitteena oli kehittää märkämenetelmä metallien talteenottoon metalliseok-
sista. Pää tavoitteena oli erottaa Re, Ni ja Co. Perusmenetelmäksi valittiin hapet-
tava happoliuotus, jolloin eräänä tavoitteena oli optimoida reaktio-olosuhteet.
Reaktio-olosuhteita lähdettiin tutkimaan koeajojen perusteella, jotka suunniteltiin
Plackett & Burman -ohjelman mukaisesti.

6.2 Koelaitteisto

Koelaitteisto: reaktori (3l kolvi), letkupumppu, kiertoöljyn lämmitin, höyryn jääh-
dytin ja sekoittaja.

Liuotusajo suoritettiin reaktorissa, johon aluksi lisättiin rikkihappoliuos. Tämän
jälkeen liuos lämmitettiin kiertoöljylämmittimen avulla haluttuun lämpötilaan.
Raaka-aineen syöttö toteutettiin reaktorin yllä olevista reistä käyttäen apuna
trattia ja lusikkaa. Reaktorin yläosassa oleva jäähdytin jäähdyttää liuotuksessa
syntyvät höyryt. Vetyperoksidin syöttö toteutettiin letkupumpun avulla halutulla
nopeudella reaktoriin hapettavan liuotuksen ajan mukaan. Liuotuksen jälkeen
liuos poistettiin reaktorista pohjaventtiilin avulla suoraan Buchner-suppiloon.



KUVIO 5. Koelaitteisto

6.3 Laboratoriokokeet

Laboratoriokokeet suunnittelimme Plackett & Burman -ohjelman mukaisesti ja niiden muuttujat valitsimme suurimmalta osin aikaisempien laboratoriokokeiden perusteella. Muuttujiksi valitsimme seitsemän muuttujaa: raaka-aineen määrä (concentration of grinding), rikkihaponpitoisuus (concentration of sulfuric acid), vetyperoksidin määrä (concentration of H_2O_2), reaktiolämpötila (reaction temperature), rikkihappoliuotuksen aika (reaction time sulfuric acid), vetyperoksidin syöttöaika (addition time of H_2O_2) ja sekoittajan nopeus (mixer speed).

Aikaisemmissa laboratoriokokeissa oli havaittu, että syötteen määrän kasvattaminen oli parantanut saantoa, ja tämän takia valittiin vertailtavaksi 20 g ja 40 g. Rikkihapon pitoisuuden laskeminen 20 g/l oli johtanut saannon tippumiseen, joten valittiin selvästi eri pitoisuudet tähän kokeeseen 100 g/l ja 200 g/l. Vetyperoksidin osalta aikaisemmissa kokeissa oli todettu, että sen käyttö on pakollista, jos halutaan, että renium liukenee. Aiemmissa kokeissa oli myös huomattu, että vetyperoksidin määrä oli lisännyt reniumin saantoa, ja tämän perusteella valitsimme muuttujiksi 40 ml ja 60 ml. Liuotuslämpötilan laskeminen 60 °C:seen

oli myös alentanut saantoa ja tämän perusteella valittiin lämpötila muuttujiksi 60°C ja 80°C.

Rikkihappoliuotuksen aika ja vetyperoksidin syöttöaika valittiin melko lyhyiksi, koska haluttiin, että ehditään suorittaa pitemmätkin kokeet yhden työpäivän aikana. Sekoittajan nopeutta ei ollut aikaisemmissa kokeissa vertailtu, ja nopeudet valittiin sen perusteella, miltä sekoitus reaktorissa näytti. Seitsemän muuttujaa oli se määrä, joka Plackett & Burman pienimmässä ohjelmassa oli, ja sen perusteella sijoiteltiin valitut muuttujat kyseiseen matriisiin.

Taulukosta nähdään, mitkä arvot valittiin muuttujille. Taulukossa on annettu arvot, joiden perusteella koeajosuunnitelma toteutettiin. Siitä näkee, että jokaiselle muuttujalle on annettu kaksi arvoa, joiden perusteella voitiin määrittää, kumpi niistä on ollut liuotuksen kannalta tärkeämpi. Osa muuttujien arvoista valittiin aikaisempien laboratoriokokeiden perusteella ja osa valittiin tähän koeajoon uusina arvoina, kuten sekoittajan nopeudet.

TAULUKKO 1. Muuttujat

<u>Muuttujat</u>		<u>A</u>	<u>B</u>	
Concentration of grinding	c_g	20	40	g
Concentration of sulfuric acid	c_{sulfuric}	100	200	g/l
Concentration of H ₂ O ₂	c_{peroxid}	40	60	ml
Reaction Temperature	T	60	80	°C
Reaction time sulfuric acid	t_{sulfuric}	1	3	h
Addition time of H ₂ O ₂	t_{peroxid}	1	3	h
Mixer speed	r_{stirrer}	130	230	rpm
Total volume acid	V_{tot}		360	ml

Taulukossa 2 on muuttujat sijoitettu Plackett & Burman koeajo-ohjelman mukaisesti. Muuttujat on sijoitettu siten, että voitiin määrittää mahdollisimman pienellä koeajomäärällä, mitkä olivat vaikuttavia muuttujia.

TAULUKKO 2. Plackett & Burmanin mukainen matriisi

	C _g	C _{sulfuric}	C _{peroxid}	T	t _{sulfuric}	t _{peroxid}	X
Trial 1	20	100	40	80	1	3	230
Trial 2	20	100	60	60	3	3	130
Trial 3	20	200	40	80	3	1	130
Trial 4	40	100	60	80	1	1	130
Trial 5	20	200	60	60	1	1	230
Trial 6	40	200	40	60	1	3	130
Trial 7	40	100	40	60	3	1	230
Trial 8	40	200	60	80	3	3	230

6.3.1 Liotuskokeen 1 kuvaus

Koe 1 aloitettiin 18.1.2010, ja tulokset ovat taulukoiden 3–8 mukaisia. Aluksi lisättiin mittalasiin 100 ml tislattua vettä ja 19,0 ml 95–97 -prosenttista rikkihappoa. Tämän jälkeen lisättiin tislattua vettä niin paljon, että liuoksen kokonaistilavuus oli 360 ml:aa. Rikkihappoliuoksen pitoisuudeksi saatiin silloin 100 g/l. Rikkihappoliuos lisättiin reaktoriin (kolviin) ja sekoittaja laskettiin pohjan tuntumaan. Liuoksen lämmittäminen aloitettiin ja sekoittaja laitettiin päälle (230 1/min). Kun liuos saavutti 80 °C:n rajan, voitiin aloittaa raaka-aineen lataus. Raaka-ainetta

oli punnittu 20,0 g kello 11.15 alettiin lisätä raaka-ainetta. Raaka-aine lisättiin 30 minuutin aikana. Rikkihappoliuotus kesti tunnin ajan kello 12.15:een.

Kello 12.15 aloitettiin vetyperoksidin lisäys. 50 -prosenttista vetyperoksidia lisättiin 0,2 ml 54 sekunnin välein. Vetyperoksidin syöttö toteutettiin letkupumpun avulla. Vetyperoksidia lisättiin kolmen tunnin ajan kokonaistilavuudeltaan 40 ml. Kello 15.15 vetyperoksidia oli lisätty haluttu määrä.

Liuotuksen jälkeen liuosta alettiin suodattaa päästämällä pohjaventtiilistä liuosta buchner-suppiloon, jossa oli Whatman 42 – suodatinpaperi (2,5 um). Suodatus tapahtui alipaineessa, ja liuos johdettiin imupulloon. Suodatus onnistui hyvin ja sakka saatiin erotettua hyvin liuoksesta.

Suodosta saatiin ensimmäisessä liuotuskokeessa 375ml:aa. Kiintoaine siirrettiin kellolasille ja kuivattiin uunissa 110 °C:ssa. Kiintoainetta oli ensimmäisessä liuotuskokeessa 11,3 g. Liuos ja kiintoaine laitettiin talteen ja analyysit tehtiin kaikista koeajoista samalla kertaa.

6.3.2 Liuotuskokeen 2 kuvaus

Koe 2 aloitettiin 19.1.2010, ja tulokset ovat taulukoiden 3–8 mukaisia. Aluksi lisättiin 100 ml tislattua vettä ja 19,0 ml rikkihappoa. Tämän jälkeen lisättiin tislattua vettä niin paljon, että liuoksen kokonaistilavuus oli 360ml. Rikkihappoliuoksen pitoisuudeksi saatiin silloin 100 g/l. Rikkihappoliuos lisättiin reaktoriin (kolviin) ja sekoittaja laskettiin pohjan tuntumaan.

Liuoksen lämmittäminen aloitettiin ja sekoittaja laitettiin päälle (130 1/min). Kun liuos saavutti 60 °C:n rajan, pystyttiin aloittamaan raaka-aineen lataus. Raaka-ainetta oli punnittu 20,0 g. Kello 09.05 alettiin lisätä raaka-ainetta. Raaka-aine lisättiin noin 30 minuutin aikana. Rikkihappoliuotus kesti 3 tuntia ja koeajon mukainen liuotusaika tuli täyteen kello 12.05.

Kello 12.05 aloitettiin vetyperoksidin lisäys. Vetyperoksidia lisättiin 0,3 ml 54 sekunnin välein. Vetyperoksidin syöttö toteutettiin letkupumpun avulla. Vetyper-

oksidia lisättiin kolmen tunnin ajan kokonaistilavuudeltaan 60 ml. Kello 15.05 vetyperoksidia oli lisätty haluttu määrä.

Liuotuksen jälkeen liuosta alettiin suodattaa päästämällä pohjaventtiilistä liuosta buchner-suppiloon, jossa oli Whatman 42 -suodatinpaperi (2,5 um). Suodatus tapahtui alipaineessa, ja liuos johdettiin imupulloon. Suodatus onnistui hyvin, ja sakka saatiin erotettua liuoksesta.

Suodosta saatiin toisessa liuotuskokeessa 400 ml. Kiintoaine siirrettiin kellolasille ja kuivattiin uunissa 110 °C:ssa. Kiintoainetta oli toisessa liuotuskokeessa 14,1 g. Liuos ja kiintoaine laitettiin talteen ja analyysit tehtiin vasta, kun kaikki kokeet olivat valmiita.

6.3.3 Liuotuskokeen 3 kuvaus

Koe 3 aloitettiin 20.1.2010, ja tulokset ovat taulukoiden 3–8 mukaisia. Aluksi lisättiin mittalasiin 100 ml tislattua vettä ja 38,1ml rikkihappoa. Tämän jälkeen lisättiin tislattua vettä niin paljon, että liuoksen kokonaistilavuus oli 360 ml. Rikkihappoliuoksen pitoisuudeksi saatiin silloin 200 g/l. Rikkihappoliuos lisättiin reaktoriin (kolviin) ja sekoittaja laskettiin pohjan tuntumaan.

Liuoksen lämmittäminen aloitettiin ja sekoittaja laitettiin päälle (130 1/min). Kun liuos saavutti 80 °C:n rajan, raaka-aineen lataus pystyttiin aloittamaan. Raaka-ainetta oli punnittu 20,0 g. Kello 09.15 alettiin lisätä raaka-ainetta. Raaka-aine lisättiin noin 30 minuutin aikana. Rikkihappoliuotus oli valmis kello 12.15.

Kello 12.15 aloitettiin vetyperoksidin lisäys. Vetyperoksidia lisättiin 0,4 ml 36 sekunnin välein. Vetyperoksidin syöttö toteutettiin letkupumpun avulla. Vetyperoksidia lisättiin tunnin ajan kokonaistilavuudeltaan 40 ml. Kello 13.15 vetyperoksidia oli lisätty haluttu määrä.

Liuotuksen jälkeen liuosta alettiin suodattaa päästämällä pohjaventtiilistä liuosta buchner-suppiloon, jossa oli Whatman 42 -suodatinpaperi (2,5 um). Suodatus

tapahtui alipaineessa, ja liuos johdettiin imupulloon. Suodatus oli hieman hitaampaa kuin kahdessa edellisessä.

Suodosta saatiin kolmannesta liuotuskokeesta 370 ml. Kiintoaine siirrettiin kellokyläiselle ja kuivattiin uunissa 110 °C:ssa. Kiintoainetta oli kolmannessa liuotuskokeesta 6,1 g. Liuos ja kiintoaine laitettiin talteen ja analyysit tehtiin vasta, kun kaikki kokeet olivat valmiita.

6.3.4 Liuotuskokeen 4 kuvaus

Koe 4 aloitettiin 21.1.2010, ja tulokset olivat taulukoiden 3–8 mukaisia. Aluksi lisättiin mittalasiin 100 ml tislattua vettä ja 19,0 ml rikkihappoa. Tämän jälkeen lisättiin tislattua vettä niin paljon, että liuoksen kokonaistilavuus oli 360 ml. Rikkihappoliuoksen pitoisuudeksi saatiin silloin 100 g/l. Rikkihappoliuos lisättiin reaktoriin (kolviin) ja sekoittaja laskettiin pohjan tuntumaan.

Liuoksen lämmittäminen aloitettiin ja sekoittaja laitettiin päälle (130 1/min). Kun liuos saavutti 80 °C:n rajan, pystyttiin aloittamaan raaka-aineen lataus. Raaka-ainetta oli punnittu 40,0 g. Kello 09.05 alettiin lisätä raaka-ainetta. Raaka-aine lisättiin noin 30 minuutin aikana. Rikkihappoliuotus oli valmis kello 10.05.

Kello 10.05 aloitettiin vetyperoksidin lisäys. Vetyperoksidia lisättiin 0,5 ml 30 sekunnin välein. Vetyperoksidin syöttö toteutettiin letkupumpun avulla. Vetyperoksidia lisättiin tunnin ajan kokonaistilavuudeltaan 60 ml. Kello 11.05 vetyperoksidia oli lisätty haluttu määrä.

Liuotuksen jälkeen liuosta alettiin suodattaa päästämällä pohjaventtiilistä liuosta buchner-suppiloon, jossa oli Whatman 42 -suodatinpaperi (2,5 µm). Tyhjennyksessä kiintoainetta jäi reaktorin yläreunaan hieman. Suodatus tapahtui alipaineessa, ja liuos johdettiin imupulloon. Suodatus onnistui hyvin, ja sakka saatiin erotettua liuksesta.

Suodosta saatiin neljännessä liuotuskokeesta 375 ml. Kiintoaine siirrettiin kello-lasille ja kuivatettiin uunissa 110 °C:ssa. Kiintoainetta oli neljännessä liuotuskokeessa 28,3 g. Liuos ja kiintoaine laitettiin talteen ja analyysit tehtiin vasta, kun kaikki kokeet olivat valmiita.

6.3.5 Liuotuskokeen 5 kuvaus

Koe 5 aloitettiin 22.1.2010, ja tulokset olivat taulukoiden 3–8 mukaisia. Aluksi lisättiin mittalasiin 100 ml tislattua vettä ja 38,1ml rikkihappoa. Tämän jälkeen lisättiin tislattua vettä niin paljon, että liuoksen kokonaistilavuus oli 360ml. Rikkihappoliuoksen pitoisuudeksi saatiin silloin 200 g/l. Rikkihappoliuos lisättiin reaktoriin (3-kaulakolvi) ja sekoittaja laskettiin pohjan tuntumaan.

Liuoksen lämmittäminen aloitettiin ja sekoittaja laitettiin päälle (230 1/min). Kun liuos saavutti 60 °C:n rajan, pystyttiin aloittamaan raaka-aineen lataus. Raaka-ainetta oli punnittu 20,0 g. Kello 09.10 alettiin lisätä raaka-ainetta. Raaka-aine lisättiin noin 30 minuutin aikana. Rikkihappo liuotus kesti tunnin kello 10.10:een.

Kello 10.10 aloitettiin vetyperoksidin lisäys. Vetyperoksidia lisättiin 0,5 ml 30 sekunnin välein. Vetyperoksidin syöttö toteutettiin letkupumpun avulla. Vetyperoksidia lisättiin tunnin ajan kokonaistilavuudeltaan 60 ml. Kello 11.10 vetyperoksidia oli lisätty haluttu määrä.

Liuotuksen jälkeen liuosta alettiin suodattaa. Edellisen kokeen jälkeen oli alussa käytetyn kolvin pohjaventtiili hajonnut, joten kokeet jouduttiin tekemään toisella kolvilla. Toisessa kolvissa ei ollut pohjaventtiiliä, joten kolvi irrotettiin ja tyhjennys tapahtui kaulan kautta. Liuosta kaadettiin buchner-suppilon, jossa oli Whatman 42 -suodatinpaperi (2,5 um). Suodatus tapahtui alipaineessa, ja liuos johdettiin imupulloon. Suodatus onnistui hyvin, ja sakka saatiin erotettua liuoksesta.

Suodosta saatiin viidennessä liuotuskokeessa 390 ml. Kiintoaine siirrettiin kello-lasille ja kuivattiin uunissa 110 °C:ssa. Kiintoainetta oli viidennessä liuotusko-

keessa 14,2 g. Liuos ja kiintoaine laitettiin talteen ja analyysit tehtiin vasta, kun kaikki kokeet olivat valmiita.

6.3.6 Liuotuskokeen 6 kuvaus

Koe 6 aloitettiin 25.1.2010, ja tulokset olivat taulukoiden 3–8 mukaisia. Aluksi lisättiin mittalasiin 100 ml tislattua vettä ja 38,1ml rikkihappoa. Tämän jälkeen lisättiin tislattua vettä niin paljon, että liuoksen kokonaistilavuus oli 360 ml. Rikkihappoliuoksen pitoisuudeksi saatiin silloin 200 g/l. Rikkihappoliuos lisättiin reaktoriin (3-kaulakolvi) ja sekoittaja laskettiin pohjan tuntumaan.

Liuoksen lämmittäminen aloitettiin ja sekoittaja laitettiin päälle (130 1/min). Kun liuos oli saavuttanut 60 °C:n rajan, niin pystyttiin aloittamaan raaka-aineen lataus. Raaka-ainetta oli punnittu 40,0 g. Kello 09.25 alettiin lisätä raaka-ainetta. Raaka-aine lisättiin noin 30 minuutin aikana. Rikkihappoliuotus kesti tunnin verran kello 10.25:een.

Kello 10.25 aloitettiin vetyperoksidin lisäys. Vetyperoksidia lisättiin 0,2 ml 54 sekunnin välein. Vetyperoksidin syöttö toteutettiin letkupumpun avulla. Vetyperoksidia lisättiin kolmen tunnin ajan kokonaistilavuudeltaan 40 ml. Kello 13.25 vetyperoksidia oli lisätty haluttu määrä.

Liuotuksen jälkeen liuosta alettiin suodattaa. Suodatus toteutettiin samalla tavalla, kuin edellisessä kokeessa. Liuos kaadettiin kolvissa olevasta kaulasta buchner-suppiloon, jossa oli Whatman 42 -suodatinpaperi (2,5 um). Suodatus tapahtui alipaineessa, ja liuos johdettiin imupulloon. Suodatus onnistui hyvin, ja sakka saatiin erotettua liuoksesta.

Suodosta saatiin kuudennessa liuotuskokeessa 360 ml. Kiintoaine siirrettiin kellokyläille ja kuivattiin uunissa 110 °C:ssa. Kiintoainetta oli kuudennessa liuotuskokeessa 28,3 g. Liuos ja kiintoaine laitettiin talteen ja analyysit tehtiin vasta, kun kaikki kokeet olivat valmiita.

6.3.7 Liuotuskokeen 7 kuvaus

Koe 7 aloitettiin 26.1.2010, ja tulokset olivat taulukoiden 3–8 mukaisia. Aluksi lisättiin mittalasiin 100 ml tislattua vettä ja 19,0 ml rikkihappoa. Tämän jälkeen lisättiin tislattua vettä niin paljon, että liuoksen kokonaistilavuus oli 360 ml. Rikkihappoliuoksen pitoisuudeksi saatiin silloin 100 g/l. Rikkihappoliuos lisättiin reaktoriin (3-kaulakolvi) ja sekoittaja laskettiin pohjan tuntumaan.

Liuoksen lämmittäminen aloitettiin ja sekoittaja laitettiin päälle (230 1/min). Kun liuos oli saavuttanut 60 °C:n rajan, pystyttiin aloittamaan raaka-aineen lataus. Raaka-ainetta oli punnittu 40,0 g. Kello 09.10 alettiin lisätä raaka-ainetta. Raaka-aine lisättiin noin 30 minuutin aikana. Rikkihappoliuotus kesti 3 tunnin verran kello 12.10:een.

Kello 12.10 aloitettiin vetyperoksidin lisäys. Vetyperoksidia lisättiin 0,4 ml 36 sekunnin välein. Vetyperoksidin syöttö toteutettiin letkupumpun avulla. Vetyperoksidia lisättiin tunnin ajan kokonaistilavuudeltaan 40 ml. Kello 13.10 vetyperoksidia oli lisätty haluttu määrä.

Liuotuksen jälkeen liuosta alettiin suodattaa. Suodatus toteutettiin samalla tavalla, kuin edellisessä kokeessa. Liuos kaadettiin kolvissa olevasta kaulasta buchner-suppiloon, jossa oli Whatman 42 -suodatinpaperi (2,5 µm). Suodatus tapahtui alipaineessa ja liuos johdettiin imupulloon. Suodatus onnistui hyvin, ja sakka saatiin erotettua liuoksesta.

Suodosta saatiin seitsemännessä liuotuskokeessa 370 ml. Kiintoaine siirrettiin kellolasille ja kuivattiin uunissa 110 °C:ssa. Kiintoainetta oli seitsemännessä liuotuskokeessa 28,1 g. Liuos ja kiintoaine laitettiin talteen ja analyysit tehtiin vasta, kun kaikki kokeet olivat valmiita.

6.3.8 Liuotuskokeen 8 kuvaus

Koe 8 aloitettiin 27.1.2010, ja tulokset olivat taulukoiden 3–8 mukaisia. Aluksi lisättiin mittalasiin 100 ml tislattua vettä ja 38,1ml rikkihappoa. Tämän jälkeen lisättiin tislattua vettä niin paljon, että liuoksen kokonaistilavuus oli 360 ml. Rik-

kihappoliuoksen pitoisuudeksi saatiin silloin 200 g/l. Rikkihappoliuos lisättiin reaktoriin (3-kaulakolvi) ja sekoittaja laskettiin pohjan tuntumaan.

Liuoksen lämmittäminen aloitettiin ja sekoittaja laitettiin päälle (230 1/min). Kun liuos oli saavuttanut 80 °C:n rajan, niin pystyttiin aloittamaan raaka-aineen lausaus. Raaka-ainetta oli punnittu 40,0 g. Kello 09.20 alettiin lisätä raaka-ainetta. Raaka-aine lisättiin noin 30 minuutin aikana. Rikkihappoliuotus kesti kolme tuntia kello 12.20:een.

Kello 12.20 aloitettiin vetyperoksidin lisäys. Vetyperoksidia lisättiin 0,3 ml 54 sekunnin välein. Vetyperoksidin syöttö toteutettiin letkupumpun avulla. Vetyperoksidia lisättiin kolmen tunnin ajan kokonaistilavuudeltaan 60 ml. Kello 15.20 vetyperoksidia oli lisätty haluttu määrä.

Liuotuksen jälkeen liuosta alettiin suodattaa. Suodatus toteutettiin samalla tavalla, kuin edellisessä kokeessa. Liuos kaadettiin kolvissa olevasta kaulasta buchner-suppiloon, jossa oli Whatman 42 -suodatinpaperi (2,5 um). Suodatus tapahtui alipaineessa, ja liuos johdettiin imupulloon. Suodatuksessa oli vaikeuksia, ja jouduttiin käyttämään toista buchner-suppiloa, jossa oli Whatman 10 um suodatinpaperi.

Suodosta saatiin kahdeksannessa liuotuskokeessa 420 ml. Kiintoainetta ei saatu punnittua oikealla tarkkuudella, koska suodatuksessa oli niin paljon ongelmia. Liuos ja kiintoaine laitettiin talteen ja analyysit tehtiin vasta, kun kaikki kokeet olivat valmiita.

6.3.9 Analyysit

Metallien analyysit suoritettiin ICP-MS -laitteistolla. ICP-MS eli induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometri on laite, jolla tunnistetaan ja määritetään epäorgaaniset alkuaineet niiden massavaraussuhteen perusteella. ICP-MS laitteella voidaan määrittää kaikki alkuaineet ja niiden isotoopit, lukuun ottamatta hiiltä, typpeä, happea, halogeeneja ja jalokaasuja. Määrittäminen kattaa pitoisuudet skaalalla 1 ppt–500 ppm.

Mittaukset suoritettiin Teknologiakeskus Ketekin laboratoriossa. ICP-laitteistolla suoritettut mittaukset toteutti laitteelle koulutettu henkilö. Tulokset analysoitiin Multireg-ohjelman avulla käyttäen avuksi Plackett & Burman -ohjelman matriisia ja ICP-MS -laitteelta saatuja tuloksia. Multreg-ohjelmaan lisättiin käytetty matriisi ja koeajoista saadut tulokset. Analyysiin käytettiin lineaarista regressiomonimuuttujamenetelmää, jossa muuttujien välistä lineaarista riippuvuutta testataan. Multreg-ohjelmiston antamien tuloksien perusteella voitiin verrata muuttujia ja pystyttiin määrittämään, mitkä muuttujista vaikuttivat eniten liuotuksesta saatuihin tuloksiin.

7 TULOSTEN TARKASTELU

7.1 Tulokset

Liutuskokeiden tulokset näkyvät taulukoissa 3–8. Ensimmäisessä taulukossa näkyvät koeajotulokset reniumin osalta, joka on tärkein erotettavista metalleista. Taulukosta näkee, kuinka paljon liutuksessa on saatu suodosta ja kiintoainetta. Taulukossa olevat analyysit on tehty jokaisen koeajon suodoksista, ja missä on mitattu renium-, koboltti-, nikkeli-, kromi-, tantaali- ja volframipitoisuudet. Taulukosta nähdään myös, paljonko teoriassa olisi ollut mahdollista saada kyseistä metallia talteen. Sen perusteella on laskettua myös, paljonko on saanto.

Liutuksessa suodokseen pitäisi tulla renium, koboltti, kromi ja nikkeli. Näiden metallien saantojen tulisi olla mahdollisimman hyvät. Liutuksessa tantaalin ja volframin ei pitäisi liuota, joten niiden pitoisuuksien suodoksessa tulisi olla mahdollisimman vähäisiä ja saantojen tulisi olla mahdollisimman matalia.

Liutuskokeiden tulokset ajettiin analysointiohjelman läpi vain reniumin osalta, koska opinnäytetyö käsittelee reniumin liuotusta. Myös tehtaan osalta reniumin tutkiminen on tärkeintä, koska se on pääasiallinen tuote, jota jalostetaan. Tulosten vaikutuksia pohditaan tarkemmin tulosten yhteenvedossa ja mietitään muuttujien vaikutuksia liuotukseen.

Taulukosta 3 nähdään, että koeajoissa reniumin saanto on jäänyt hyvin alhaiseksi jokaisen kokeen osalta. Koeajoissa 1,3 ja 8 on päästy saannoissa noin 50 prosenttiin, joka on selvästi alle tavoitteen. Saannon osalta tyydyttävä tulos olisi ollut 90 prosentin paikkeilla, vaikka tavoitteena aina onkin lähes 100 prosentin saanto.

Reniumin liuotusta tarkastellaan lähemmin tulosten yhteenvedossa, jossa tarkastellaan pitoisuuksien eri koeajojen osalta.

TAULUKKO 3. Rенийmin analyysit

Koe	Suodos	Kiintoaine	Re	Määrä	teoreettinen määrä	Saanto
	ml	g	ppm	mg	mg	%
Trial 1	375	11,3	403,3	161,32	360	44,81 %
Trial 2	400	14,1	160,55	67,431	360	18,73 %
Trial 3	370	6,1	478,08	191,232	360	53,12 %
Trial 4	375	28,3	255,73	107,4066	720	14,92 %
Trial 5	390	14,2	178,18	74,8356	360	20,79 %
Trial 6	360	28,3	494,45	197,78	720	27,47 %
Trial 7	370	28,1	242,175	96,87	720	13,45 %
Trial 8	420		989,75	415,695	720	57,74 %

Taulukosta 4 nähdään, että koeajojen tulokset vaihtelivat suuresti saantojen osalta eri kokeissa. Kokeiden 1,3 ja 8 saannot ovat huomattavasti muita paremmat, ja muuttujista niihin vaikutti eniten liuotuksen lämpötila. Saantojen mahdolloman suurin arvoihin vaikutti luultavimmin se, että kokeissa on mahdollista tapahtua inhimillisiä virheitä ja analyysilaitteilla mitattaessa näin pieniä pitoisuuksia on mahdollista, että tuloksissa on virheitä. Liuotuksen tuloksia ei tarkkailla kobolttin osalta enempää, koska liuotuksen päätavoitteena oli tutkia reniumin liuotusta kyseisestä metalliseoksesta.

TAULUKKO 4. Koboltin analyysit

Koe	Suodos	Kiintoaine	Co	Määrä	Teoreettinen määrä	Saanto
	ml	g	ppm	mg	mg	%
Trial 1	375	11,3	3846,5	1538,6	1426	107,93 %
Trial 2	400	14,1	1539	646,38	1426	45,34 %
Trial 3	370	6,1	4309,5	1723,8	1426	120,92 %
Trial 4	375	28,3	3266,5	1371,93	2851	48,12 %
Trial 5	390	14,2	1125,5	472,71	1426	33,16 %
Trial 6	360	28,3	3739,5	1495,8	2851	52,46 %
Trial 7	370	28,1	2522,5	1009	2851	35,39 %
Trial 8	420		10038	4215,96	2851	147,87 %

Taulukosta 5 nähdään, että koeajojen tulokset vaihtelevat suuresti kokeiden 1 ja 3 osalta. Kokeiden 1 ja 3 saannot, ovat huomattavasti paremmat kuin muissa kokeissa ja tähän vaikuttivat luultavimmin syötteen määrä ja liuotuksen lämpötila.

Näidenkin tuloksien mahdolliset virheet saattoivat johtua inhimillisistä virheistä ja analyysilaitteen virhemarginaalista näin pienillä pitoisuuksilla. Liuotuksen tuloksia ei tarkkailla nikkelin osalta enempää, koska liuotuksen päätavoitteena oli tutkia reniumin liuotusta kyseisestä metalliseoksesta.

TAULUKKO 5. Nikkelin analyysit

Koe	Suodos	Kiintoaine	Ni	Määrä	Teoreettinen määrä	Saanto
	ml	g	ppm	mg	mg	%
Trial 1	375	11,3	24025	9610	10359	92,77 %
Trial 2	400	14,1	9788,5	4111,17	10359	39,69 %
Trial 3	370	6,1	26667,5	10667	10359	102,97 %
Trial 4	375	28,3	19607,5	8235,15	20719	39,75 %
Trial 5	390	14,2	7781,75	3268,335	10359	31,55 %
Trial 6	360	28,3	25225	10090	20719	48,70 %
Trial 7	370	28,1	15612,5	6245	20719	30,14 %
Trial 8	420		11670	4901,4	20719	23,66 %

Taulukossa 6 nähdään, että kokeiden saannot vaihtelevat suuresti. Kokeiden 1,3 ja 8 korkeisiin saantoihin vaikutti muuttujista eniten liuotuksen lämpötila. Saantojen mahdolloman suurin arvoihin vaikutti luultavimmin se, että kokeissa on mahdollista tapahtua inhimillisiä virheitä ja analyysilaitteilla mitattaessa näin pieniä pitoisuuksia on mahdollista, että tuloksissa on virheitä. Liuotuksen tuloksia ei tarkkailla kromin osalta enempää, koska liuotuksen päätavoitteena oli tutkia reniumin liuotusta kyseisestä metalliseoksesta.

TAULUKKO 6. Kromin analyysit

Koe	Suodos	Kiintoaine	Cr	Määrä	Teoreettinen määrä	Saanto
	ml	g	ppm	mg	mg	%
Trial 1	375	11,3	3139,25	1255,7	1157	108,51 %
Trial 2	400	14,1	1121,5	471,03	1157	40,70 %
Trial 3	370	6,1	3519,25	1407,7	1157	121,65 %
Trial 4	375	28,3	2499,5	1049,79	2314	45,36 %
Trial 5	390	14,2	659,38	276,9396	1157	23,93 %
Trial 6	360	28,3	2372	948,8	2314	41,00 %
Trial 7	370	28,1	1779,5	711,8	2314	30,76 %
Trial 8	420		8085	3395,7	2314	146,72 %

Taulukossa 7 nähdään tantaalin tulokset liuotuksessa. Tantaalin saannon tulee olla mahdollisimman vähäinen, koska sen ei tulisi liueta vaan jäädä kiintoaineeseen. Kokeessa 5 saatu saanto on todella suuri verrattuna siihen, ettei tantaalia tulisi olla liuoksessa juuri ollenkaan. Kyseinen saanto on voinut johtua lyhyestä liuotuksesta, huonosta suodatuksesta tai analyysi virheestä. Liuotuksen tuloksia ei tarkkailla tantaalin osalta enempää, koska liuotuksen päätavoitteena oli tutkia reniumin liuotusta kyseisestä metalliseoksesta.

TAULUKKO 7. Tantaalin analyysit

Koe	Suodos	Kiintoaine	Ta	Määrä	Teoreettinen määrä	Saanto
	ml	g	ppm	mg	mg	%
Trial 1	375	11,3	3,67	1,468	936	0,16 %
Trial 2	400	14,1	5,26	2,2092	936	0,24 %
Trial 3	370	6,1	6,77	2,708	936	0,29 %
Trial 4	375	28,3	5,3	2,226	1872	0,12 %
					0	
Trial 5	390	14,2	434,9	182,658	936	19,52 %
Trial 6	360	28,3	17,14	6,856	1872	0,37 %
Trial 7	370	28,1	4,41	1,764	1872	0,09 %
Trial 8	420		146,85	61,677	1872	3,30 %

Taulukosta 8 nähdään volframin tulokset liuotuksessa. Volframin saannon tulee olla mahdollisimman vähäinen, koska sen ei tulisi liueta vaan jäädä kiintoaineeseen. Kokeessa 5 saatu saanto on todella suuri verraten siihen, ettei volframia tulisi olla liuoksessa juuri ollenkaan. Kyseinen saanto on voinut johtua lyhyestä liuotuksesta, huonosta suodatuksesta tai analyysivirheestä. Liuotuksen tuloksia ei tarkkailla volframin osalta enempää, koska liuotuksen päätavoitteena oli tutkia reniumin liuotusta kyseisestä metalliseoksesta.

TAULUKKO 8. Volframin analyysit

Koe	Suodos	Kiintoaine	W	Määrä	Teoreettinen määrä	Saanto
	ml	g	ppm	mg	mg	%
Trial 1	375	11,3	51,24	20,496	1403	1,46 %
Trial 2	400	14,1	78	32,76	1403	2,33 %
Trial 3	370	6,1	96,75	38,7	1403	2,76 %
Trial 4	375	28,3	67,39	28,3038	2807	1,01 %
Trial 5	390	14,2	958,9	402,738	1403	28,70 %
Trial 6	360	28,3	94,18	37,672	2807	1,34 %
Trial 7	370	28,1	65,39	26,156	2807	0,93 %
Trial 8	420		633,85	266,217	2807	9,49 %

7.2 Tulosten analysointi

Liutuskokeet onnistuivat hyvin, eikä niiden suorittamisessa tapahtunut virheitä. Koeajojen tuloksia analysoidessa pystyttiin huomaamaan, että koeajoissa reniumin saanto oli huomattavasti heikompi kuin alustavissa liutuskokeissa. Koe-
tehtaalla suoritetuissa koeajoissa päästiin myös huomattavasti parempiin saantoihin reniumin osalta kuin laboratorioskokeissa. Tulokset analysoitiin Multreg -
ohjelman avulla reniumin osalta. Tulokset arvioitiin kahdella eri tarkkuudella, jotka ilmoittivat muuttujien vaikutukset liutuskokeissa. Analysointitulokset ovat liitteinä.

Ensimmäisessä analysoinnissa tarkasteltiin muuttujia 10 prosentin tärkeydellä ja saatiin selville, että kokeessa käytetyt sekoittajan nopeudet eivät vaikuttaneet

tuloksiin. Toisessa analysoinnissa tarkasteltiin muuttujia 5 prosentin tärkeydellä ja saatiin selville, että sekoittaja, vetyperoksidin määrä ja vetyperoksidin syöttöaika eivät olleet vaikuttavia muuttujia.

7.3 Tulosten yhteenveto

Regressioanalyysin perusteella muuttujat 2, 4 ja 5 ovat tärkeimpiä vaikuttajia reniumin liuotuksessa. Kyseiset muuttujat ovat rikkihapon pitoisuus, lämpötila ja rikkihappoliuotuksen aika. Analyysin tulosten perusteella lämpötila ja liuotusaika vaikuttivat eniten (analyysin tulokset liitteissä 1 & 2) liuotukseen.

Analyysin perusteella sekoitus, vetyperoksidin määrä, vetyperoksidin syöttöaika ja syötteen määrä eivät ole tärkeitä muuttujia liuotuksen kannalta. Analyysin tulosten perusteella sekoitus ja vetyperoksidin määrä olivat heikoimpia muuttujia liuotuksessa (analyysin tulokset liitteissä 1 & 2). Tuloksiin vaikuttavat myös tietenkin valitut kaksi eri arvoa, jotka jokaiselle muuttujalla olivat. Aikaisempien kokeiden perusteella on todettu, että ilman vetyperoksidia ei reniumia saada liuotettua. Tämän perusteella voidaan päätellä, että vetyperoksidia tarvitaan, mutta sen määrä ja syöttöaika eivät ole tärkeitä.

Koetehtaalla tehtyjen koeajojen saannot ovat olleet paljon parempia kuin laboratorioissa saadut saannot ja suurin vaikuttava muuttuja on ollut liuotusaika. Liuotusaika tehtaalla on ollut vielä puolet pitempi kuin laboratorioissa pisimmillään. Tästä voidaan päätellä, että liuotusaika vaikuttaa suuresti saataviin saantoihin. Tämä sama analyysi saatiin myös laboratoriokokeiden analyysistä, joten voidaan päätellä, että analyysissä saadut tärkeimmät muuttujat pitävät paikkansa. Kaikkien kokeiden ja tulosten perusteella voidaan päätellä, että analyysin avulla saadut tärkeimmät muuttujat pitävät paikkansa ja ovat tärkeitä reniumin liuotuksen onnistumisessa.

LÄHTEET

Hamilo, M. & Niinistö, L. & Paukku, T. & Mannila, J. & Björkholm, S. 2007. Alkuaikoneet. Gummerus Kirjapaino Oy.

Harvey, D. 2000. Modern analytical chemistry. McGraw-Hill Higher Education.

Heikkilä, P. & Reijola, H. & Ruth, O. & Vaahtojärvi, T. & Virkkanen, J. 2009. Geotieteiden ja maantieteiden laitoksen geokemian laboratorion toimintakäsikirja.

Hydrometallurgia. 2003. Teknillinen korkeakoulu opetusmateriaali. Www-sivu. Saatavissa: <http://materiaali.tkk.fi/en/Corrosion/Mak85170.htm>. Luettu 22.12.2009.

Hydrometallurgisten liuosten termodynamiikka. 2009. Oulun Yliopisto opetusmateriaali. Www-sivu. Saatavissa: <http://cc.oulu.fi/~pometwww/477404S/09/Kalvot-Hydro-01-2009.pdf>. Luettu 22.12.2009.

Isomäki, O. & Volborth, A. 2006. Tarkianiitti – Re- mineraalin löytöhistoria. Www-sivu. Saatavissa: http://www.geologinenseura.fi/geologi-lehti/3-2006/isomaki_volborth.pdf. Luettu 17.12.2009.

Naumov, A. 2007. Rhythms of Rhenium. Russian journal of Non-Ferrous Metals.

White, J. 2007. Plackett-Burman Design of Experiments. Www-sivu. Saatavissa: www.freequality.org/sites/.../Plackett-BurmanExperiments%5B1%5D.ppt. Luettu 17.12.2009.

Table 1. summarizes the experimental setup based on Plackett & Burman. A total of 7 variables were used.

C_g = the amount of rhenium bearing grinding
 C_{sulfuric} = the concentration of sulfuric acid
 C_{peroxid} = the amount of added hydrogen peroxide
 T = temperature
 t_{sulfuric} = the time of sulfuric acid leach
 t_{peroxide} = the time of addition of hydrogen peroxide
 stirring speed = high or low stirring speed

The results from the experiments are expressed as amount of Rhenium metal leached as Rhenate (ReO_4^-).

Table 1. Experimental setup and extraction efficiency of Rhenium

Variable number	1	2	3	4	5	6	7	
	C_g g	C_{sulfuric} g/l	C_{peroxid} ml	T oC	t_{sulfuric} h	t_{peroxid} h	stirring speed high/low	Re extraction %
	20	100	40	80	1	3	2	45
	20	100	60	60	3	3	1	19
	20	200	40	80	3	1	1	53
	40	100	60	80	1	1	1	15
	20	200	60	60	1	1	2	21
	40	200	40	60	1	3	1	27
	40	100	40	60	3	1	2	13
	40	200	60	80	3	3	2	58
	20	222	40	80	5	3	3	87
	10	200	40	80	5	3	3	90
	20	222	40	80	3	1	1	75
	40	222	60	80	3	3	2	56
	20	222	40	80	5	3	1	80

RESULTS

The results were analysed using a Regression analysis program.

Microsoft Windows [Version 6.0.6001]

Copyright (c) 2006 Microsoft Corporation. All rights reserved.

C:\Users\Crisolteq>multreg

.....
Regression Analysis, Backward Elimination Procedure

Copyright Jarl Ahlbeck Abo Akademi University 2009
.....

Width of data matrix = 8

Name of data matrix = juho.dat

Results to file name = juho1.res

Level of significance in % (1-10) = 5

Number of observations = 13

Write 1 for correlation matrix, otherwise 0 ...1

MULTREG.FOR copyright Jarl Ahlbeck 2009

For educational use only!

Men values of columns and stdev.:

Mean of Var.(1) =	26.923	stdev. =	11.1
Mean of Var.(2) =	176.00	stdev. =	53.6
Mean of Var.(3) =	47.692	stdev. =	10.1
Mean of Var.(4) =	73.846	stdev. =	9.61
Mean of Var.(5) =	2.8462	stdev. =	1.52
Mean of Var.(6) =	2.2308	stdev. =	1.01
Mean of Var.(7) =	1.6923	stdev. =	.751
Mean of Var.(8) =	49.154	stdev. =	28.2

Correlation Matrix:

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1.000	-.196	.377	-.192	-.426	-.080	-.223	-.518
2	-.196	1.000	-.178	.337	.450	.178	.170	.700
3	.377	-.178	1.000	-.158	-.350	-.025	-.101	-.448
4	-.192	.337	-.158	1.000	.387	.158	.178	.717
5	-.426	.450	-.350	.387	1.000	.350	.393	.771
6	-.080	.178	-.025	.158	.350	1.000	.320	.401
7	-.223	.170	-.101	.178	.393	.320	1.000	.412
8	-.518	.700	-.448	.717	.771	.401	.412	1.000

Multiple regression analysis:

b 0 ...	-65.939800		
b 1 ...	-.45368210	stdev.187
b 218473570	stdev.383E-01
b 3 ...	-.43867980	stdev.198
b 4 ...	1.2019320	stdev.207
b 5 ...	4.4553240	stdev. ...	1.63
b 6 ...	4.0492160	stdev. ...	1.95
b 7 ...	3.0992480	stdev. ...	2.67

$R^{*2} = 97.97$ Res.var. = 38.70 d.f. = 5

F-total = 34.5

F(1) = 5.89

F(2) = 23.2

F(3) = 4.93

F(4) = 33.7

F(5) = 7.44

F(6) = 4.29

F(7) = 1.34

5.0 % Fkrit = 6.7

Number 7 is insignificant and eliminated

Multiple regression analysis:

b 0 ...	-63.299390		
b 1 ...	-.47403980	stdev.191
b 218389240	stdev.394E-01
b 3 ...	-.42866110	stdev.203
b 4 ...	1.2082850	stdev.213
b 5 ...	4.9028830	stdev. ...	1.63
b 6 ...	4.5334290	stdev. ...	1.96

$R^{*2} = 97.43$ Res.var. = 40.91 d.f. = 6

F-total = 37.9

F(1) = 6.14

F(2) = 21.8

F(3) = 4.46

F(4) = 32.3

F(5) = 9.03

F(6) = 5.34

5.0 % Fkrit = 6.0

Number 3 is insignificant and eliminated

Multiple regression analysis:

b 0 ...	-82.937660		
b 1 ...	-.57951380	stdev.226
b 218577850	stdev.481E-01
b 4 ...	1.2155280	stdev.260
b 5 ...	5.6181020	stdev. ...	1.95
b 6 ...	4.1441740	stdev. ...	2.39

$R^{*2} = 95.52$ Res.var. = 61.12 d.f. = 7

F-total = 29.8

F(1) = 6.59

F(2) = 14.9

F(4) = 21.9

F(5) = 8.29

F(6) = 3.01

5.0 % Fkrit = 5.6

Number 6 is insignificant and eliminated

Multiple regression analysis:

b 0 ...	-78.566860		
b 1 ...	-.54714680	stdev.252
b 218741780	stdev.538E-01
b 4 ...	1.2267310	stdev.291
b 5 ...	6.6323430	stdev. ...	2.08

$R^{*2} = 93.59$ Res.var. = 76.48 d.f. = 8

F-total = 29.2

F(1) = 4.73

F(2) = 12.1

F(4) = 17.8

F(5) = 10.1

5.0 % Fkrit = 5.3

Number 1 is insignificant and eliminated

Multiple regression analysis:

b 0 ...	-99.515290		
b 218727710	stdev.640E-01
b 4 ...	1.2475290	stdev.346
b 5 ...	8.2859760	stdev. ...	2.31

$R^{*2} = 89.80$ Res.var. = 108.2 d.f. = 9

F-total = 26.4

F(2) = 8.56

F(4) = 13.0

F(5) = 12.9

5.0 % Fkrit = 5.1

No.	Observed y	Computed y	yobs-ycomp	diff/yobs *100%
1	45.0000	27.3007	17.6993	39.3318
2	19.0000	18.9221	.779266E-01	.410140
3	53.0000	62.6004	-9.60036	-18.1139
4	15.0000	27.3007	-12.3007	-82.0046
5	21.0000	21.0778	-.778275E-01	-.370607
6	27.0000	21.0778	5.92217	21.9340
7	13.0000	18.9221	-5.92207	-45.5544
8	58.0000	62.6004	-4.60036	-7.93165
9	87.0000	83.2924	3.70760	4.26160
10	90.0000	79.1723	10.8277	12.0308
11	75.0000	66.7205	8.27954	11.0394
12	56.0000	66.7205	-10.7205	-19.1437
13	80.0000	83.2924	-3.29240	-4.11551

Microsoft Windows [Version 6.0.6001]
Copyright (c) 2006 Microsoft Corporation. All rights reserved.

C:\Users\Crisolteq>multreg

Regression Analysis, Backward Elimination Procedure
Copyright Jarl Ahlbeck Abo Akademi University 2009

Width of data matrix = 8
Name of data matrix = juho.dat
Results to file name = juho2.res
Level of significance in % (1-10) = 10
Number of observations = 13
Write 1 for correlation matrix, otherwise 0 ...1

MULTREG.FOR copyright Jarl Ahlbeck 2009
For educational use only!

Men values of columns and stdev.:

Mean of Var.(1) =	26.923	stdev. =	11.1
Mean of Var.(2) =	176.00	stdev. =	53.6
Mean of Var.(3) =	47.692	stdev. =	10.1
Mean of Var.(4) =	73.846	stdev. =	9.61
Mean of Var.(5) =	2.8462	stdev. =	1.52
Mean of Var.(6) =	2.2308	stdev. =	1.01
Mean of Var.(7) =	1.6923	stdev. =	.751
Mean of Var.(8) =	49.154	stdev. =	28.2

Correlation Matrix:

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1.000	-.196	.377	-.192	-.426	-.080	-.223	-.518
2	-.196	1.000	-.178	.337	.450	.178	.170	.700
3	.377	-.178	1.000	-.158	-.350	-.025	-.101	-.448
4	-.192	.337	-.158	1.000	.387	.158	.178	.717
5	-.426	.450	-.350	.387	1.000	.350	.393	.771
6	-.080	.178	-.025	.158	.350	1.000	.320	.401
7	-.223	.170	-.101	.178	.393	.320	1.000	.412
8	-.518	.700	-.448	.717	.771	.401	.412	1.000

Multiple regression analysis:

b 0 ...	-65.939800		
b 1 ...	-.45368210	stdev.187
b 218473570	stdev.383E-01
b 3 ...	-.43867980	stdev.198
b 4 ...	1.2019320	stdev.207
b 5 ...	4.4553240	stdev. ...	1.63
b 6 ...	4.0492160	stdev. ...	1.95
b 7 ...	3.0992480	stdev. ...	2.67

$R^{*2} = 97.97$ Res.var. = 38.70 d.f. = 5

F-total = 34.5

F(1) = 5.89

F(2) = 23.2

F(3) = 4.93

F(4) = 33.7

F(5) = 7.44

F(6) = 4.29

F(7) = 1.34

10.0 % Fkrit = 4.0

Number 7 is insignificant and eliminated

Multiple regression analysis:

b 0 ...	-63.299390		
b 1 ...	-.47403980	stdev.191
b 218389240	stdev.394E-01
b 3 ...	-.42866110	stdev.203
b 4 ...	1.2082850	stdev.213
b 5 ...	4.9028830	stdev. ...	1.63
b 6 ...	4.5334290	stdev. ...	1.96

$R^{*2} = 97.43$ Res.var. = 40.91 d.f. = 6

F-total = 37.9

F(1) = 6.14

F(2) = 21.8

F(3) = 4.46

F(4) = 32.3

F(5) = 9.03

F(6) = 5.34

10.0 % Fkrit = 3.7

No.	Observed y	Computed y	yobs-ycomp	diff/yobs *100%
1	45.0000	43.6286	1.37140	3.04754
2	19.0000	20.6954	-1.69544	-8.92339
3	53.0000	62.7567	-9.75675	-18.4090
4	15.0000	16.5077	-1.50773	-10.0515
5	21.0000	20.2121	.787947	3.75213
6	27.0000	28.3713	-1.37134	-5.07903
7	13.0000	10.7210	2.27899	17.5307
8	58.0000	53.7696	4.23042	7.29383
9	87.0000	85.6750	1.32500	1.52298
10	90.0000	86.3698	3.63023	4.03358
11	75.0000	66.8024	8.19762	10.9302
12	56.0000	57.8152	-1.81522	-3.24146
13	80.0000	85.6750	-5.67500	-7.09375

C:\Users\CRISOL~1>multreg