



Refrakter Metaller

Renyum

Renyum: Tarihi

- **1925** yılında Alman biliminsanları Otto Berg, Walter Noddack ve Ida Tacke tarafından keşfedildi.
- Almanya'da bulunan Rhine nehrinde ilham alınarak 'Rhenium' adı verildi.
- Kaşifleri ilk gram renyumu elde etmek için 2-4 ppm Re içeren 660 kg Norveç molibdeniti kullandılar.
- **1930'lu** yıllarda endüstriyel Re kullanımına Kali Werke Aschersleben ve H.C. Stark firmaları tarafından başlandı.

Renyumun Genel Özellikleri

Periyodu	7
Atomik numarası	75
Kütle numarası	186.207 g/mol
Elektronegatifliği	1.9
Kristal Yapısı	hsp
Kafes parametresi	$a = 2.76 \text{ Å}, c = 4.46 \text{ Å}$
Yoğunluğu	21.02 g/cm^3
Ergime derecesi	3180 °C
Kaynama derecesi	5596 °C
Young modülü	460 GPa
Kayma modülü	178 GPa
Bulk modülü	370 GPa
Poisson oranı	0.3
Sertliği	1.35-7.85 GPa

- Gümüş gri görünümündedir.
- Yüksek ergime sıcaklığı.
- Yüksek yoğunluk.
- Sünek – gevrek geçiş sıcaklığı yoktur. Her sıcaklıkta işlenebilir.
- Yüksek elastisite modülü
- Yüksek sürünme dayanımı

Renyum Rezervleri

İki farklı Re izotopu vardır: ^{185}Re (37.07%) and ^{187}Re (62.93%).

Yer kabuğunda yaklaşık 0.7 ppm vardır. Doğada saf halde bulunmaz. Tek başına madenciliği yapılmaz. Molibdenite cevherlerinden elde edilir.

Molibden cevherlerindeki Re oranı (ppm)

Canada	
Island Copper	700–1300
HVC	200–400
Endako	< 100
United States	
Pinto Valley	1500–2000
Magma San Manuel	800
Bagdad	350
Sierrita	180
Bingham Canyon	250
Climax	30
Henderson	20
Mexico	
La Caridad	570
Peru	
Cuajone	580
Toquepala	600
Chile	
Chuquicamata	300
El Salvador	600
El Teniente	400
Iran	
Sar Chesmeh	800
World rhenium reserves [14] (in t Re) are	
Canada	32
Chile	1306
Peru	45
CIS	594
United States	386
Others	91
World total	2453

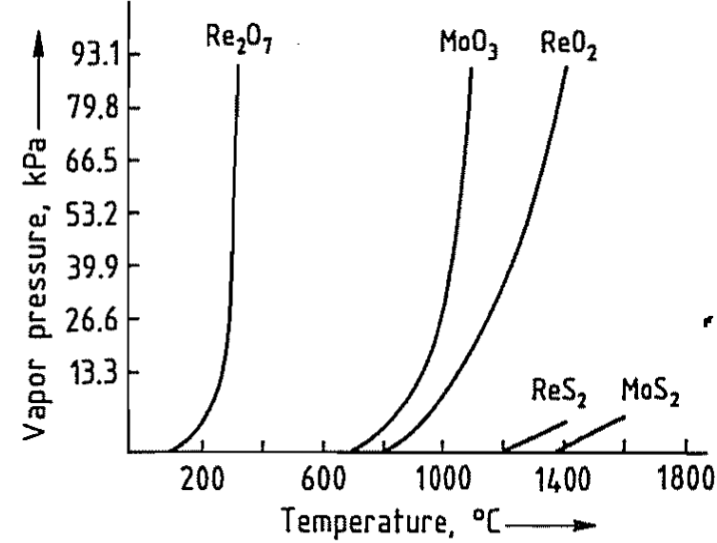
Renyum Üretimi

Molibdenitin Kavurma İşlemi Sırasında Baca Gazından Kazanım

Molibdenit (%90-95 MoS_2) teknik oksit (MoO_3) üretmek için 500-700 °C'de kavrulduğunda renyum heptoksit (Re_2O_7) yüksek buhar basıncından dolayı süblimleşerek baca gazı olarak çıkar.

Baca gazları aynı zamanda sülfür dioksit, sülfür trioksit, selenyum dioksit ve fazla miktarda toz (MoO_3 , MoO_2 ve MoS_2) içerir.

Nihai gaz temizleme işleminde kalan tozlar, renyum heptoksit, selenyum dioksit, sülfür trioksit ve sülfür dioksitin bir kısmı baca gazından ayrıştırılır. Temizleme sıvısı renyum konsantrasyonunu arttırmak için tekrar uygulanır.

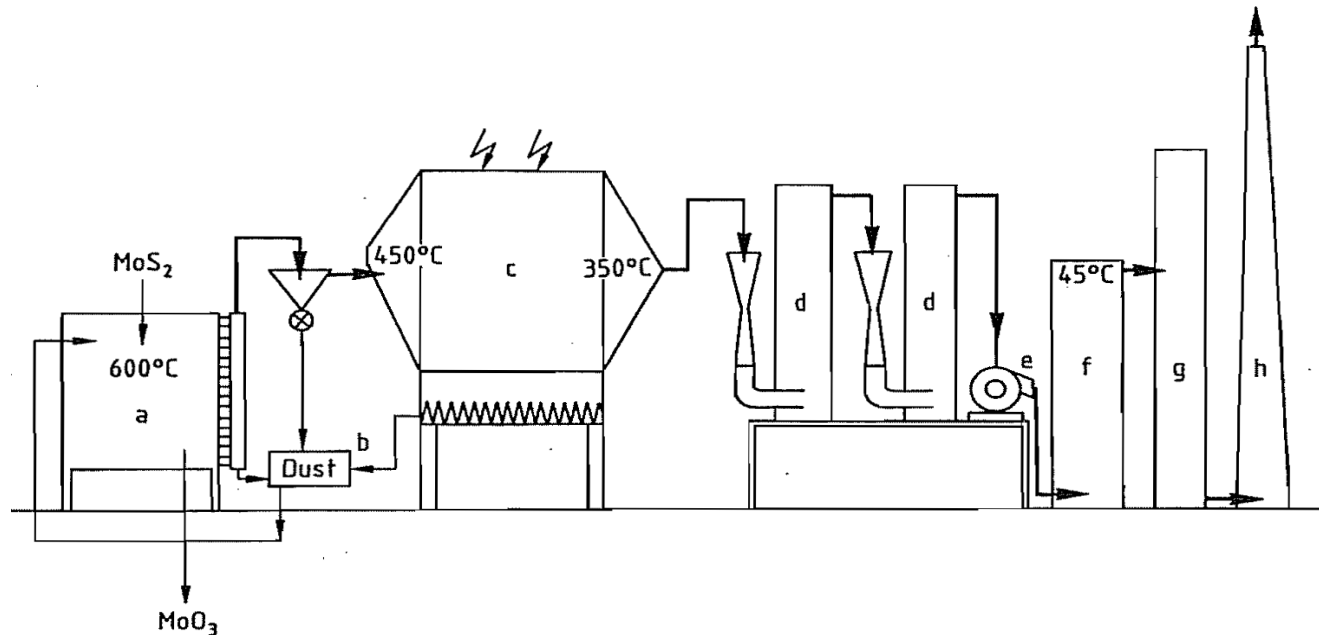


Renyum Üretimi

Molibdenitin Kavurma İşlemi Sırasında Baca Gazından Kazanım

Renyum heptoksit (Re_2O_7) suda çözünerek HReO_4 oluşturabildiği için baca gazından Re kazanımı %90'ın üzerinde verimlerle gerçekleştirilebilir.

Mo üretimi sırasında ekonomik nedenlerle Re eldesi için optimum koşullar her zaman sağlanamaz (sıcaklık, fazladan hava vb). Re geri kazanım verimi özellikle alkali metaller ve alkalın toprak elementleri gibi empüritelerin varlığından da etkilenir. Bu empüriteler uçucu olmayan, kararlı perhenatlar oluşmasına neden olur.

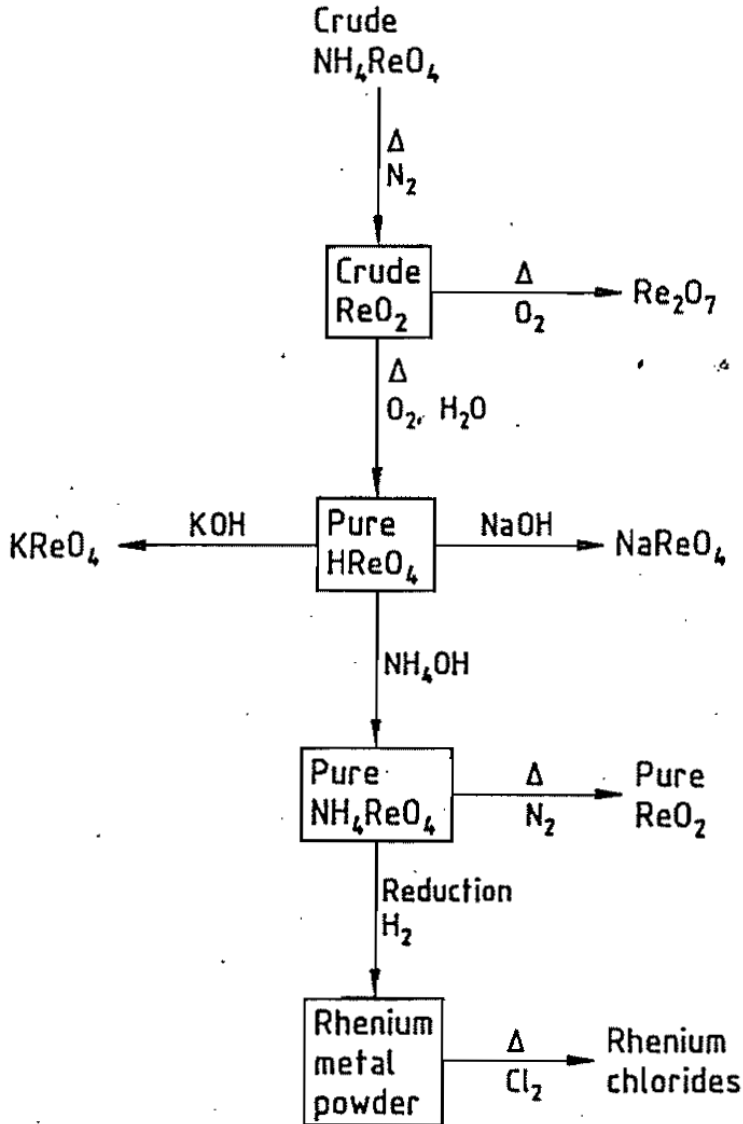


H.C. Stark'ın kullandığı baca gazından Re eldesi sistemi:

- a) Kavurma Fırını;
- b) Toz haznesi,
- c) Elektrostatik filtre,
- d) Venturi (darboğaz) temizleme;
- e) Vantilator,
- f) İkincil yıkama,
- g) SO_2 dönüşümü;
- h) Yığın.

Renyum Üretimi

Gaz Temizleme Solüsyonlarından Kazanım



Gaz temizleme solüsyonları sülfürik asit ve yaklaşık 0.2 – 0.5 g/L Re içerirler.

Molibden oksit, sülfidler ve selenyum gibi katılar uzaklaştırıldıktan sonra Re, Re_2S_7 olarak çöktürülebilir.

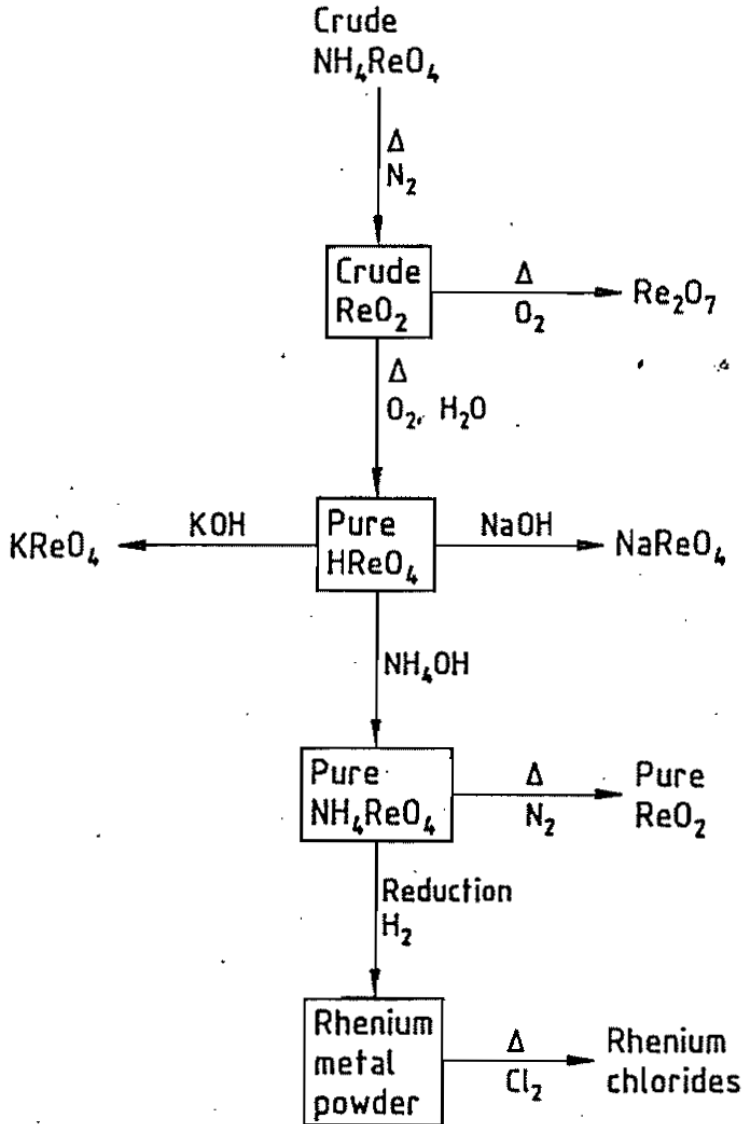
Bu çöktürme Fe ve Zn kullanılarak sementasyonla gerçekleştirilebilir ancak çeşitli organik solventlerle yapılan çöktürme işlemi daha yüksek verim sağlar.

Re ve Mo pH'ı 1-2 olan çözeltilerde ayrıştırılabilir. Optimum pH değerinde amin grubu organikler kullanarak Re ve Mo birbirinden ayrıştırılabilir.

Ya da, her iki elementte asidik çözeltiye alınır ve değişen pH'larda amonya kullanılarak ayrıştırılır.

Renyum Üretimi

Gaz Temizleme Solüsyonlarından Kazanım



Re, nötral, alkalın ya da sülfürik asit solüsyonlarında güçlü bazık iyon değıştiricilerle sabitlenebilir. Daha zayıf bağlanan molibdatlar kolayca ayrıştırılır. Kalan Re ise güçlü nineral asitleriyle, özellikle perklorik asit ya da amonyum tihosiyanat, ile iyon değışim reçinesinden ayrıştırılır.

Teknik saflıkta amonyum perrenate ayrıştırılan solüsyonun kristallenmesiyle elde edilir. Saflaştırma işlemi yeniden kristallendirme ile yapılır.

Elde edilen yüksek saflıktaki amonyum perrenat birçok renyum esaslı kimyasalın ve metalik renyumun üretilmesinde başlangıç malzemesi olarak kullanılır.

Metalik Renyum Üretimi

Saf Re tozları amonyum perrenate (NH_4ReO_4) bileşığının hidrojenle redüklenmesi sonucu elde edilir.



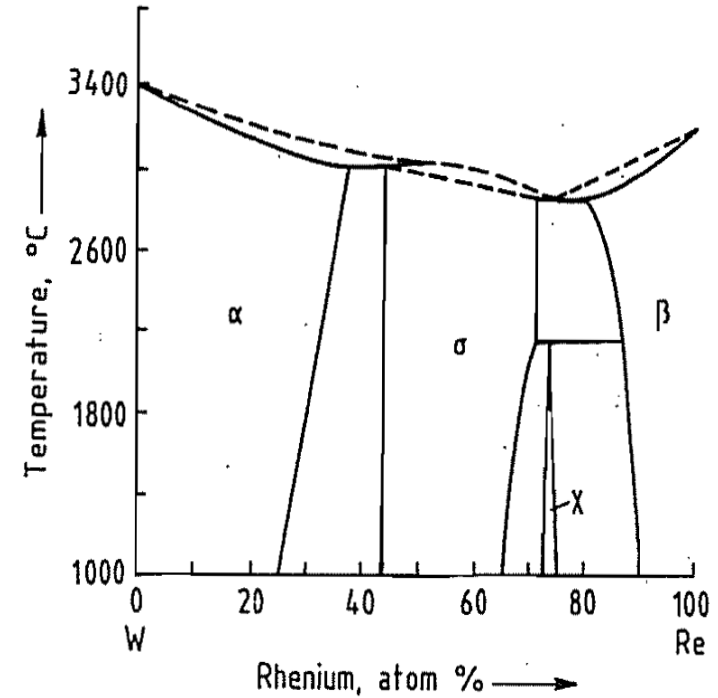
Redüksiyon iki aşamada gerçekleşir:

- 300-350 °C'de ReO_2 oluşumu
- 800 °C'de metalik Re tozu oluşumu

Tane boyutu, yüzey alanı gibi özellikler redüksiyon parametreleri kontrol edilerek kontrol edilebilir.

Alařım Elementi Olarak Renyum

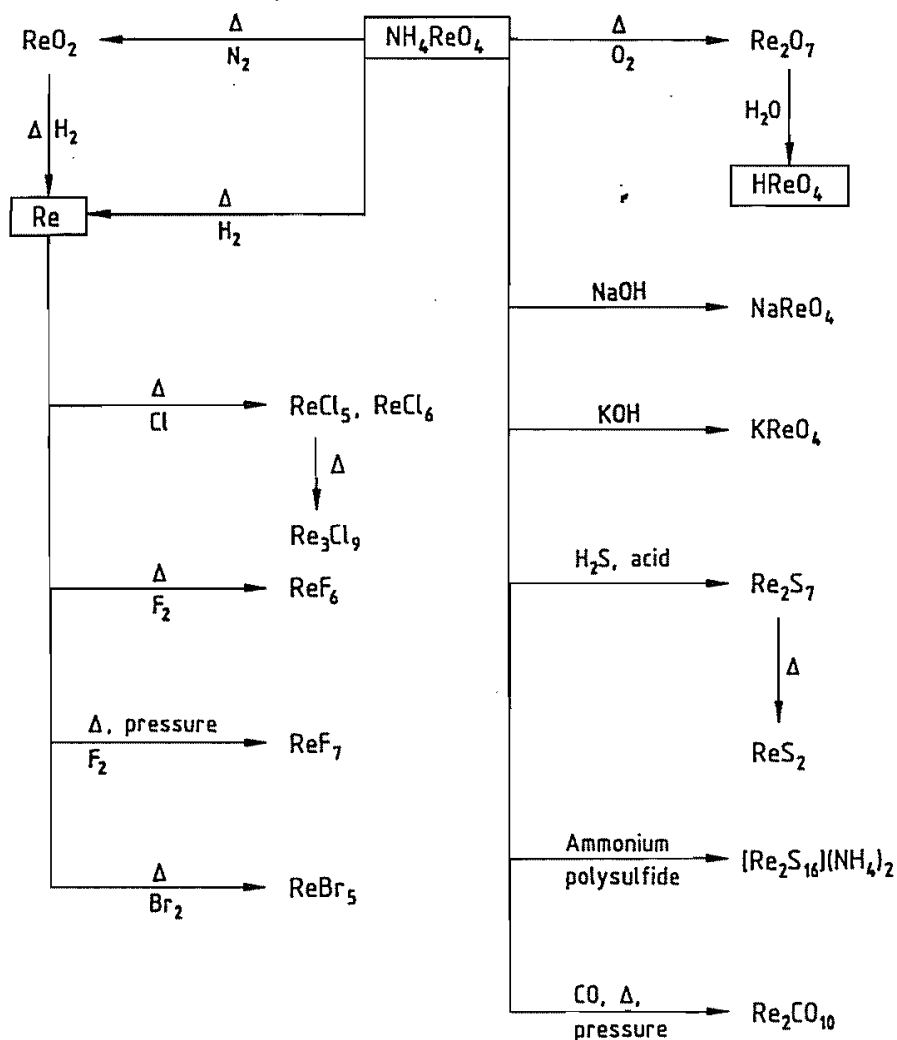
- Re, Mo ve W gibi elementlere alaşım elementi olarak katıldığında sũnekliklerini ve dayanımlarını arttırır. % 25-30 Re içeren W-Re alaşımları çok iyi soğuk sũneklilēe sahiptir.
- Birçok molibden alaşımının yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı bu alaşımların düşük kaynaklanabilme özellikleri nedeniyle sınırlı olmaktadır. Re katkısı bu alaşımların kaynakla işlenebilmelerini ve yapı malzemesi olarak kullanılmasını sağlar. % 50'ye kadar Re içeren Mo-Re alaşımları 1800 °C' ye kadar yüksek çekme dayanımı ve sũneklilēe sahiptir.
- Süperalaşımlara %1-3 arasında katılan Re yüksek sıcaklıklarda tokluğunu arttırırken ve yorulma kırılmasını engeller.



Renyumun Kullanım Alanları

- W-Re ve Mo-Re alaşımları genel olarak termo-elemanlarda (thermocouple) kullanılır. Diğer kullanım alanları yarıiletkenler, ısıtıcı elemanlar, elektrik ve elektronik uygulamalar, yüksek sıcaklık kaynak rodları ve metalik kaplamalardır.
- % 5 ya da % 10 Re içeren W-Re alaşımları X-ışını anotları yapımında kullanılır. Normal X-ışını tanılaması için Mo esaslı sert alaşımların W-Re ile kaplanmasıyla üretilen malzemeler kullanılırken, bilgisayarlı tomografi gibi daha uzun anotlar gerektiren alanlarda metal grafit hibrit malzemeler W-Re ile kaplanarak kullanılır.
- Renyumun en yaygın kullanım alanı çeşitli bileşikleri halinde homojen ve heterojen katalizörler olarak, petrokimya, eczacılık ve organik sentez (Pt-Re alaşımları) endüstrilerindedir.

Renyum Bileşikleri



Compound	<i>mp/bp</i> , °C	Structure	Oxidation state
Re ₂ O ₇	300/360	alternating tetrahedra and octahedra	VII
ReO ₃	> 300/750	cubic	VI
ReO ₂	900 (decomp.) → Re ₂ O ₇ + Re	rutile	IV
Re ₂ S ₇	> 250 (decomp.) → ReS ₂ + S		VII
ReS ₂	1000 (decomp.) → Re + S	trigonal prismatic	IV

Renyum Bileşikleri

Oxidation state	Fluorides	Chlorides	Bromides	Iodides
VII	ReF ₇ yellow <i>mp</i> 48.3 °C <i>bp</i> 73.7 °C			
VI	ReF ₆ yellow <i>mp</i> 18.5 °C <i>bp</i> 33.7 °C	ReCl ₆ brown–green <i>mp</i> 29 °C		
V	ReF ₅ yellow–green <i>mp</i> 48 °C <i>bp</i> 221 °C (extrapolated)	ReCl ₅ black–brown <i>mp</i> 220 °C	ReBr ₅ dark brown 110 °C (decomp.)	
IV	ReF ₄ blue <i>mp</i> 124.5 °C sublimes 300 °C	ReCl ₄ black–violet 300 °C (decomp.)	ReBr ₄	ReI ₄ (decomp. > room temperature)
III		(ReCl ₃) ₃ dark red sublimes 500 °C (decomp.)	(ReBr ₃) ₃ red–brown	(ReI ₃) ₃ black (decomp. on heating)

Pt-Re Katalizörler

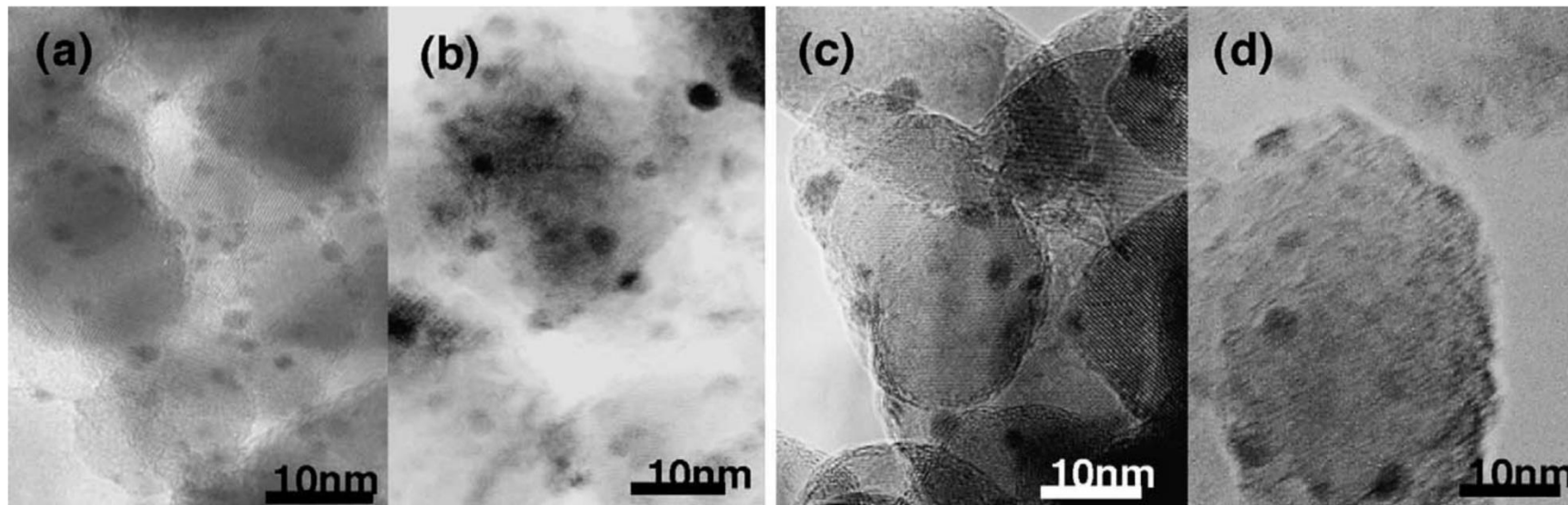


Fig. 6. The TEM observation: (a) Pt-Re(2:0)/TiO₂, (b) Pt-Re(2:1)/TiO₂, (c) Pt-Re(2:2)/TiO₂, (d) Pt-Re(2:3)/TiO₂.

Table 1

The TOFs of H₂ formation in WGS reaction over various supported Pt and Pd catalysts with different particle sizes

Catalysts	Reaction temperature (K)	Dispersion (%)	Particle sizes (nm)	H ₂ formation rate ($\times 10^{-7}$ mol g ⁻¹)	TOF ($\times 10^{-3}$ s ⁻¹)
Pt-Re(2:0)/TiO ₂	373	69	1.6	1.27	3.6
Pt-Re(2:1)/TiO ₂	373	53	2.1	1.67	6.1
Pt-Re(2:2)/TiO ₂	373	42	2.7	1.70	9.9
Pt-Re(2:3)/TiO ₂	373	37	3.1	1.72	11.6
Pd-Re(1:0)/TiO ₂	473	52	2.0	0.19	1.6
Pd-Re(1:1)/TiO ₂	473	41	2.8	0.65	4.3
Pd-Re(5:5)/TiO ₂	473	20	5.5	1.75	7.8

Yasushi Sato, Keisuke Terada, Satoshi Hasegawa, Toshihiro Miyao, Shuichi Naito, Mechanistic study of water-gas-shift reaction over TiO₂ supported Pt-Re and Pd-Re catalysts, Applied Catalysis A: General 296 (2005) 80–89.

Kaynaklar

Prof. Dr. Onuralp Yücel, Production of Refractory Materials Ders Notları, İstanbul Teknik Üniversitesi
Handbook of Extractive Metallurgy, Edited by Fathi Habashi, Volume 3.

Yasushi Sato, Keisuke Terada, Satoshi Hasegawa, Toshihiro Miyao, Shuichi Naito, Mechanistic study of water–gas-shift reaction over TiO₂ supported Pt–Re and Pd–Re catalysts, Applied Catalysis A: General 296 (2005) 80–89.