

RHENIUM 2015

L'existence du rhénium a été prédite, en 1871, par Mendeleïev lors de la construction de son tableau périodique et il avait laissé deux cases vides sous le manganèse l'une a été occupée par le technétium l'autre, par le rhénium. Puis Moselay, en 1914, avait confirmé la prédiction de Mendeleïev et la présence, dans le tableau périodique, d'un élément de numéro atomique 75 lors de l'énoncé de la loi qui porte son nom, reliant la longueur d'onde du rayonnement X produit par un métal à son numéro atomique. Le rhénium a été isolé, en 1925, en Allemagne, par W. Noddack, I. Tacke et O. Berg, dans un minerai de platine. Il a été dénommé rhénium d'après le nom du fleuve Rhin, Rhenus, en latin.

MATIÈRES PREMIÈRES :

La teneur de l'écorce terrestre est comprise entre 0,7 et 7 ppb, soit de 0,7 à 7 mg/t.

Le rhénium (Re) est principalement présent dans la molybdénite (MoS₂), elle même présente dans les gisements sulfurés de cuivre de type porphyrite, présents en Amériques du Nord et du Sud. La concentration en rhénium de la molybdénite peut atteindre de 250 à 700 ppm, soit de 250 à 700 g/t. En conséquence, le rhénium est principalement un coproduit de la production du molybdène, lui même coproduit de la production de cuivre.

Le rhénium est également présent dans des gisements de cuivre sédimentaires, par exemple au Kazakhstan, en Ouzbékistan, en Russie, en Arménie, en Pologne. Dans ces minerais, pauvres en molybdène, la teneur en rhénium peut atteindre, par exemple, en Pologne, environ 1,5 g de Re/t et après concentration, de 5 à 15 ppm dans les concentrés de cuivre.

PRODUCTIONS MINIERES : en kg, en 2015. Monde : 46 000, hors Chine et Russie.

Chili	26 000	Ouzbékistan	1 000
Etats-Unis	8 500	Arménie	350
Pologne	7 800	Kazakhstan	200

Source : USGS

La production chilienne est transformée sur place par Molymet ou exportée.

En 2015, aux Etats-Unis, des concentrés de molybdénite renfermant du rhénium sont produits dans 9 mines de cuivre et de molybdène dont 6 dans l'Arizona, une dans le Montana, une dans l'Utah et une au Nouveau Mexique. Les concentrés sont traités dans deux installations de grillage, à Sierrita, dans l'Arizona, exploitée par Freeport McMoRan et à Langeloth, en Pennsylvanie, exploitée par Thompson Creek.

Chinova Resources (ex Inova et ex Ivanhoe Australia) dont Shanxi Donghui Coal Coking & Chemicals Group a pris le contrôle en décembre 2013, développe le projet Merlin de mine de molybdène-rhénium, en Australie, dans le Nord-Ouest du Queensland. Les réserves probables sont de 6,4 millions de t de minerai renfermant 1,5 % de Mo et 26 g de Re/t. La production prévues est de 5 100 t/an de Mo et 7 300 kg/an de Re. Le minerai extrait doit être traité dans le complexe, proche, de production de cuivre d'Osborne.

Réserves : en 2015, en t. Monde : 2 500 t

Chili	1 300	Arménie	95
Etats-Unis	390	Pérou	45
Russie	310	Canada	32
Kazakhstan	190		

Source : USGS

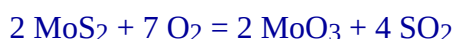
FABRICATION INDUSTRIELLE :

Élaboration du perrhénate d'ammonium (NH₄ReO₄) :

Les minerais sulfurés de cuivre sont traités par flottation différentielle pour donner d'une part des concentrés de cuivre et d'autre part des concentrés de molybdénite. Les concentrés de molybdénite, renfermant de 85 à 95 % de MoS₂, sont principalement traités par voie pyrométallurgique de grillage. Toutefois un procédé hydrométallurgique est en voie d'être exploité.

Procédé pyrométallurgique :

Les concentrés de molybdénite, lors de leur grillage entre 500 et 650°C, libèrent, dans les gaz issus du grillage, de l'oxyde de rhénium Re₂O₇ sous forme de particules fines et de vapeur. La réaction de grillage est la suivante :



Le barbotage dans l'eau de ces gaz donne une solution acide, renfermant le rhénium en solution sous forme d'ions ReO₄⁻. Le taux de récupération du rhénium est d'environ 60 %.

Lorsque le molybdène n'est pas récupéré, comme dans le traitement des minerais de cuivre polonais, le rhénium contenu est présent dans les gaz issus du grillage des concentrés de cuivre. Il est récupéré également par barbotage dans de l'eau, pour donner une solution dont la teneur varie entre 20 et 60 mg de Re/L.

Les solutions issues du grillage des concentrés de molybdénite ou de cuivre sont purifiées en précipitant les sulfures contenus par augmentation du pH à l'aide de soude puis le rhénium est extrait à l'aide de résines échangeuses d'ions et récupéré par élution à l'aide d'ammoniac.

Le rhénium, de nombre d'oxydation +7, contenu dans la solution d'élution est :

- soit précipité par HCl et H₂S pour donner du sulfure de rhénium (Re₂S₇) qui après filtration est dissous dans de l'eau oxygénée pour donner du perrhénate d'ammonium (APR : NH₄ReO₄),
- soit récupéré par évaporation de la solution et cristallisation.

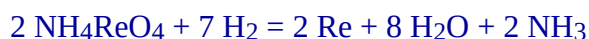
Procédé hydrométallurgique :

La société Kennecott Utah Copper, filiale de Rio Tinto, développe à Magna près de Salt Lake City, un procédé de dissolution et d'oxydation de la molybdénite dans un autoclave (MAP : Molybdenum Autoclave Process) qui évite ainsi l'opération de grillage. La capacité de production prévue est de 13 600 t/an de molybdène et de 4 100 kg/an de rhénium. Après purification par extraction par solvants, le rhénium est extrait par résine échangeuse d'ion, élution, évaporation et cristallisation. Les concentrés sont issus de la mine de cuivre de Bingham Canyon.

Le perrhénate d'ammonium (NH₄ReO₄), dénommé APR est l'une des principales formes de commercialisation du rhénium.

Élaboration du rhénium métallique :

Pour des applications dans l'élaboration d'alliages métalliques et en particulier de superalliages, le perrhénate d'ammonium ou l'acide perrhénique est réduit en rhénium, vers 850°C, par le dihydrogène selon la réaction suivante :



Après pressage, la poudre obtenue est frittée, vers 1100°C, sous atmosphère de dihydrogène. La pureté obtenue est de 99,9 %.

Principaux producteurs : en kg, en 2013. Monde : 44 950 kg.

Molymet (Chili)	21 250	Thompson Creek (Etats-Unis)	1 000
Freeport McMoRan (Etats-Unis)	8 000	Sarcheshmeh Copper (Iran)	1 000
KGHM (Pologne)	7 000	ZCMC (Arménie)	700
LS Nikko Copper (Corée du Sud)	3 000	Navoi (Ouzbékistan)	500
Jiangsi Copper (Chine)	2 500		

Source : Lipmann Walton

[Molymet](#) , qui détient, en 2016, avec 40 000 kg/an 70 % des capacités mondiales de production de rhénium, produit du rhénium principalement à Nos, près de Santiago et à Mejillones, au Chili, à Gand, en Belgique et à Cumpas, dans l'état de Sonora, au Mexique. La société est approvisionnée en concentrés de molybdénite par les principaux producteurs de cuivre chiliens ([Codelco](#), [Anglo American](#), [Antofagasta](#) ...), péruviens, mexicains... En 2015, la production de rhénium a été de 22 556 kg et celle de molybdène de 80 426 t.

[KAZ Minerals](#) (Kazakhstan) qui produisait jusqu'en 2013, 2 700 kg/an a arrêté toute production dans l'attente, pour 2017, de la remise à neuf de ses installations métallurgiques.

[Codelco](#) construit à Mejillones, au Chili, une usine d'une capacité de production prévue, en 2016, de 16 000 t/an de Mo et 2 800 kg/an de Re.

RECYCLAGE :

Le rhénium contenu dans les superalliages et les catalyseurs après usage est quasi systématiquement récupéré.

Production secondaire : en 2014, la production mondiale à partir du recyclage est estimée à 16 000 kg dont 10 000 kg à partir de superalliages.

Les principaux pays producteurs de rhénium secondaire sont l'Allemagne, les Etats-Unis, le Canada, la Russie, l'Estonie.

Producteurs :

- En Allemagne : [Heraeus Precious Metals](#), à Hanau, [H.C. Starck](#), à Goslar, [Buss & Buss](#), à Sagard, en joint-venture avec Molycorp, avec une capacité de production de 2 000 kg/an.

- Aux Etats-Unis : Gemini Industries, à Santa Ana, en Californie, BASF, Colonial Metals, à Elkton, dans le Maryland, Heraeus Precious Metals, à Santa Fe Springs en Californie.
- Au Canada : Maritime House, à Napanee, dans l'Ontario, société achetée à Molycorp en mars 2014, avec une capacité de production de 2 000 kg/an.
- En Russie : AS Nordmet.
- En Estonie : Toma Group, à Tallinn.

UTILISATIONS :

Propriétés remarquables :

- Sa masse volumique, de 21,02 g/cm³, est plus élevée que celles de l'or et du tungstène.
- Sa température de fusion très élevée, 3 186°C, lui confère des propriétés réfractaires.
- Il résiste fortement à la corrosion.
- Il est particulièrement ductile.

Consommations annuelles : dans le monde, en 2013, 65 000 kg, dont 41 000 kg, en 2015, aux Etats-Unis.

En 2015, les importations des Etats-Unis sont de 32 600 kg. En 2014, les importations de métal ont été de 17 500 kg à 90 % du Chili et celles de perrhénate d'ammonium de 10 600 kg, à 39 % du Kazakhstan et 31 % de Corée du Sud.

Secteurs d'utilisation : en 2013

Superalliages	85 %	Catalyse	9 %
---------------	------	----------	-----

Source : Lipmann Walton

- Les superalliages à base nickel : le rhénium est un élément de composition de ces alliages pour la fabrication de pales monocristallines de turbines destinées à des turboréacteurs et à des turbines industrielles à gaz. Il permet d'accroître leur résistance thermique en particulier dans les zones proches de la chambre de combustion. Exemples de composition, en % massique :

	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Re	Hf	Ru
CMSX 10	2,0	3,0	0,4	5,0	8,0	0,1	5,7	0,2	6,0	0,03	-
Rene N6	4,2	12,5	1,4	6,0	7,2	-	5,7	-	5,0	0,1	-
MC-NG	4,0	-	1,0	5,0	5,0	-	6,0	0,5	4,0	0,1	0,1

Source : K. Leszczynska-Sejda, IMN

- Les catalyseurs : des catalyseurs Pt-Re sont utilisés dans le reformage catalytique du pétrole afin d'augmenter l'indice d'octane des carburants, dans la fabrication du benzène, du toluène et des xylènes ainsi que dans la fabrication de carburants à partir de méthane.

Autres utilisations :

- Dans la composition de résistances de fours électriques.
- Dans les thermocouples W-Re permettant de mesurer des températures jusqu'à 2 300°C sous vide ou atmosphère de dihydrogène. Les compositions des fils sont de 3 à 5 % de Re pour l'un, 25 à 26 % de Re pour l'autre.
- Comme élément d'alliage du tungstène ou du molybdène dans les anode tournantes de tubes de production de rayons X destinés aux radiographies. L'ajout du rhénium permet d'augmenter la

ductilité et la résistance au fluage de ces métaux. La teneur en Re de l'alliage Mo-Re peut atteindre 50 % en poids, celle de l'alliage W-Re, 27 %.