Description

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de préparation d'alliages mères de fer — néodyme par électrolyse d'un sel de néodyme contenant de l'oxygène dans un milieu contenant principalement des fluorures fondus, à l'aide d'une cathode en fer et d'une anode à base de carbone.

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

La littérature décrit un certain nombre de procédés très notablement différents du nôtre permettant d'obtenir divers types d'alliages contenant des lanthanides.

Dans le cas de l'obtention électrolytique des alliages fer néodyme on retiendra essentiellement :

— L'électrolyse de l'oxyde de néodyme en milieu fluorures fondus sur cathode en fer (E.MORRICE — E. SHEDD et T. HENRIE — US Bureau of Mines — rapport 7146-1968). Les auteurs décrivent très sommairement leur procédé basé sur une cellule comprenant une cathode en fer et deux anodes en graphite. L'électrolyte est composé de 11% de LiF et 89% de NdF_3 fondus à 985°C. La base de ce bain liquide est refroidie de manière à solidifier les gouttelettes d'alliage. Le soluté à électrolyser est un oxyde de Néodyme courant dont les propriétés physico-chimiques ne sont pas décrites.

Il est bien connu que dans un tel bain fondu les oxydes calcinés classiques ne se dissolvent que très peu et surtout que très lentement, ce qui conduit non seulement à de fréquentes polarisations de concentration mais à la formation de boues importantes au fond du creuset, qui perturbent l'exploitation de la cellule. Par ailleurs la tension théorique d'électrolyse sur anode carbone avec formation de CO est de l'ordre de 1,6 V. La tension annoncée par les auteurs, de l'ordre de 27 volts pour une intensité de 50 à 100 A, implique une surtension phénoménale. La précipitation de l'alliage sous forme de nodules solides qui tombent sur un fond de bain solidifié et sont noyés dans la boue ne permet leur extraction que par arrêt de l'électrolyse, et concassage du bain solidifié. Le procédé décrit ne peut donc, pour toutes ces raisons, être considéré comme exploitable industriellement.

— L'électrolyse du chlorure de néodyme en milieu chlorures fondus (F. SEON et G. BARTHOLE — Rhône Poulenc — EP-A-184515), pénalisée par une forte réoxydation du métal réduit.

— L'électrolyse du fluorure de néodyme en milieu fluorures fondus (K. ITOH et al. Sumitomo Light Metal — 177233).

Ce procédé est fondamentalement différent de celui que nous proposons dans la mesure où il s'agit d'une électrolyse de fluorure de néodyme totalement exempt d'oxyde, dont le mécanisme d'oxydation à l'anode conduit à la formation exclusive de fluor et/ou de composés fluorés du carbone, ce qui entraîne : tension théorique de décomposition élevée, polarisation anodique importante, délitement excessif du carbone. Le traitement des résidus anodiques, gaz et charbonnaille, n'est d'ailleurs pas décrit.

OBJET DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé très performant réunissant les avantages de l'électrolyse d'ions contenant de l'oxygène, dissous dans un fluorure fondu, sur anode consommable dépolarisante et de l'utilisation judicieuse de sels oxygénés à grande cinétique de dissolution. Ces composés sont tout spécialement choisi et/ou préparés ou peuvent résulter de réactions in-situ d'espèces préalablement choisies. Leur comportement à l'électrolyse est fondamentalement différent de celui des oxydes calcinés classiques.

En effet, l'utilisation de sels conduisant, par oxydation anodique d'anions oxyfluorés dissous, à des espèces réagissant avec le carbone anodique pour donner CO et/ou CO_2 permet d'abaisser notablement la tension nécessaire à leur électrolyse et par là même de diminuer la quantité d'énergie spécifique consommée lors de la mise en oeuvre du procédé. Encore faut-il que ces sels libèrent très rapidement leurs oxydes à la dissolution.

Un certain nombre de procédures et de dispositifs permettent en outre d'améliorer de manière substantielle l'économie du procédé.

Plus précisément l'invention est un procédé de préparation électrolytique d'un alliage mère de fer et de néodyme par réduction d'un mélange comprenant au moins un composé à l'état d'oxyde réactif du néodyme comme soluté à réduire dans un bain d'électrolyte fondu à base de fluorures fondus dont le potentiel de décomposition est voisin de celui de NdF3 ou plus négatif, à une température comprise entre 640° et 1030°C, avec au moins une cathode métallique en fer et une anode en carbone caractérisé en ce que dans le but de réduire la quantité d'énergie spécifique et d'abaisser le coût opératoire du procédé :

— le soluté à réduire est un oxyde de néodyme très réactif obtenu par sous calcination contrôlée de car-

bonate, d'oxalate ou d'autres sels de néodyme d'acides organiques ou bien un des composés suivants : carbonate de néodyme, oxalate de néodyme, sels d'acides organiques de néodyme, sulfate de néodyme, nitrate de néodyme, oxyfluorure de néodyme ou leur mélange, susceptibles d'engendrer par décomposition et réaction in-situ des espèces oxygénées très réactives ;

— la densité de courant anodique est comprise entre 0,1 et 1,5 A/cm² ;

— la densité de courant cathodique est comprise entre 2 et 30 A/cm² ;.

Le bain d'electrolyte fondu peut aussi être constitué, avec ou sans présence de NdF_3 et/ou LiF, par au moins un fluorure dont le potentiel de décomposition est voisin ou plus négatif que celui de NdF_3, comme par exemple MgF_2, ScF_3, YF_3, CeF_3, LaF_3, BaF_2, CaF_2,SrF_2 et permettant par effet de complexation de solubiliser les oxydes.

Certains additifs tels que $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$ et LiCl peuvent modifier favorablement certaines propriétés physicochimiques des mélanges de fluorures, par exemple viscosité et/ou densité et/ou résistivité électrique.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Dans le cadre de l'invention, l'électrolyte doit :

— être capable de complexer les ions oxydes, c'est-à-dire de dissoudre le sel solide à électrolyser par attaque de ses molécules,

— de dissocier ces dernières en anions et cations (solvolyse) et de former par association avec les ions du solvant des anions et/ou cations solubles et stabilisés.

— maintenir le degré d'oxydation sous lequel se trouvent les ions néodyme dissous et complexés de manière à limiter les réactions parasites à la cathode ou avec les produits de réduction.

— être plus stable aux électrodes que le sel à électrolyser, c'est-à-dire que le domaine d'électroactivité du solvant doit totalement englober celui du sel à électrolyser.

Le procédé que nous proposons illustré par les figures 1 et 2 est basé sur l'électrolyse d'un composé du néodyme.

(i) soluble dans un des mélanges fondus cités ci-dessus,
(ii) dont le domaine d'électroactivité est moins étendu que celui de l'électrolyte,
(iii) dont le cation réagit rapidement à la cathode et
(iv) dont l'anion réagit avec l'anode ce qui permet d'abaisser la tension d'électrolyse : certains sels de néodyme contenant de l'oxygène convenablement choisis et/ou préparés peuvent contenir à l'usage que nous proposons.

DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente une cellule d'électrolyse constituée d'un creuset (8) en nitrure de bore fermé par un couvercle 9 de même composition, d'une cathode 3 en fer pur et d'une anode tubulaire 14 en matériau carboné concentrique à la cathode 3. L'électrolyte est un sel fondu 2 dans lequel on introduit à travers un tube guide 4 des "cigarettes" ou des granulés de poudre à électrolyser. L'alliage liquide formé à la cathode ruisselle et il est recueilli en fond de cellule 1. Il peut être soutiré à l'aide d'un tube 16 en fer ou en métal peu attaquable. Les amenées de courant positives 7 sont en inconel. Les gaz anodiques sont balayés et entraînés par un gaz inerte, grâce aux orifices en inconel 5 et 6.

La figure 2 représente une cellule de conception légèrement différente. Le creuset 10 est en fer ou en matériau peu attaquable protégé intérieurement sur sa hauteur par une céramique non-conductrice 19 telle que, par exemple, du nitrure de bore disposé dans un conteneur 12 en graphite et fermé par un couvercle 13 en nitrure de silicium. L'anode est un cylindre massif 15 en matériau carboné entouré de plusieurs cathodes 3 en fer constituant les génératrices d'un cylindre extérieur concentrique à l'anode 15. L'introduction du composé à électrolyser dans le sel fondu et l'évacuation des gaz anodiques s'effectuent selon des dispositifs 4, 5, 6 identiques à ceux de la figure 1.

C'est à partir de ces types de cellules que l'on peut décrire plus précisément le procédé. Ils ne constituent pas pour autant une limitation de l'invention.

Le soluté à électrolyser doit se dissoudre très rapidement dans le solvant sinon il peut y avoir au voisinage de l'électrode positive une déplétion en ions oxydes ce qui provoque la polarisation de l'électrode. Nous avons constaté, par mesures impédancemétriques, telles que celles décrites dans la publication de G. PICARD et al. Light Metals (1987) p. 507 que les oxydes de néodyme calcinés commercialement disponibles sont longs à se dissoudre ce qui provoque des boues au fond de la cellule d'électrolyse et conduit rapidement à un blocage de la production. Par contre, l'oxyde de néodyme, très réactif car mal cristallisé, obtenu par sous-calcination

contrôlée du carbonate ou de l'oxalate ou autres sels de néodyme d'acides organiques, le carbonate, l'oxalate, le nitrate, le sulfate, l'oxychlorure et l'oxyfluorure de néodyme ont un comportement tout à fait différent et peuvent être utilisés sans problème avec des résultats étonnants.

On remarque en effet que les traces d'hydratation résiduelle du réseau, ainsi que la décomposition incomplète du sel, au moins dans le cas du carbonate, du nitrate, de l'oxalate, (et autres sels organiques) favorisent encore bien plus franchement la dissolution en créant in situ par agitation locale liée au départ des gaz à la surface du sel fondu une excellente dispersion de la poudre et une amélioration de son mouillage, donc de son attaque, par le solvant ionisé.

On choisit et on contrôle ainsi le niveau de sous-calcination après analyse de la courbe thermogravimétrique du composé de départ.

Nous avons observé parallèlement que l'addition au sel fondu d'oxyde de bore ou de borate de néodyme, dans une proportion de 1 à 12% (exprimés en B_2O_3) améliorait la cinétique de dissolution, au prix d'une réduction du bore à la cathode.Toutefois cette présence de bore dans l'alliage fer néodyme n'est pas forcément indésirable ; elle est même recherchée pour la fabrication d'alliages fer—néodyme—bore utilisés dans l'industrie dans aimants.

Dans le cadre du procédé, la mise en solution de bore dans l'alliage peut aussi s'effectuer par des additions de ferro-bore, mélangé ou non au sel à électrolyser, dans une proportion allant jusqu'à 12% de bore.

L'un des principes du procédé repose sur la réaction de espèces oxyfluorées dissoutes et adsorbées sur l'anode en carbone ce qui permet d'abaisser la tension d'électrolyse.

La densité de courant à l'anode, c'est-à-dire la vitesse à laquelle on "consomme" les ions oxydes est ajustée de telle manière que la vitesse de "production" de ces ions par solvolyse soit au moins aussi grande que la vitesse de "consommation" sinon on observe une polarisation de l'électrode.

Lorsque la cathode est constituée ou recouverte d'un métal donnant un alliage avec le néodyme, comme par exemple le fer, le nickel ou le cobalt, le néodyme réduit diffuse dans la cathode, s'allie et si la température le permet, l'alliage formé fond et s'écoule. Dans ce dernier cas, une température locale suffisante au voisinage de la cathode permet l'obtention d'un film liquide et la diffusion simultanée dans ce liquide du métal constituant le substrat cathodique et du néodyme produit par réduction.

Le néodyme est très soluble dans ce film liquide cathodique. Cette solubilité, en diminuant la valeur absolue de la tension réelle de décomposition des sels de néodyme (action sur l'activité du métal réduit dans l'alliage cathodique) favorise la réduction du néodyme au détriment des autres cations présents dans le solvant et peu solubles dans le film liquide et améliore la sélectivité.

On choisit une densité de courant cathodique permettant d'apporter la quantité suffisante de néodyme pour s'allier à tout le fer qui diffuse et former l'alliage sous forme liquide. Sinon le métal obtenu doit être refondu ultérieurement.

A partir des principes généraux qui viennent d'être exposés, les conditions précises de mise en oeuvre du procédé sont les suivantes :

— l'électrolyte est un mélange de fluorures fondus dans une gamme de températures comprises entre 640°C, valeur généralement admise pour la fusion de l'alliage eutectique Fe-Nd, et 1030°C et de préférence entre 750 et 1000°C, contenant essentiellement en pourcentages pondéraux LiF 8 à 19% et NdF_3 81 à 92%, auquel on rajoute, comme additifs modifiant les propriétés chimiques, des halogénures alcalinoterreux jusqu'à 38% et de l'oxyde de bore (B_2O_3) jusqu'à 12% en poids du mélange ci-dessus.

— On introduit dans cet électrolyte des solutés oxygénés ou leur mélange comme par exemple : oxyde de néodyme réactif obtenu par sous-calcination contrôlée sur la base de la courbe d'évolution thermogravimétrique, de carbonate ou d'oxalate de néodyme, carbonate, oxalate, nitrate, sulfate, oxyhalogènure, ou autre sel d'acide organique ou éventuellement borate de néodyme, susceptibles d'engendrer par réaction in-situ des espèces oxygénées très réactives capables de se dissoudre très rapidement dans l'électrolyte.

— L'anode dépolarisante est en carbone et réagit avec l'oxygène produit et le bain pour donner un mélange gazeux contenant notamment CO, CO_2, CF_4. La densité de courant qui pour des raisons de productivité du procédé doit être suffisante, doit impérativement être inférieure à la densité de courant limite, c'est-à-dire la valeur au-delà de laquelle la quantité d'espèces qui devraient être déchargées à l'anode pour maintenir cette densité devient supérieure à la quantité d'ions oxydes qui arrivent à l'anode. Si la tension aux bornes est suffisante on électrolyse alors les fluorures du solvant et on forme ainsi des composés de surface fluorocarbonés peu conducteurs : l'anode se polarise, parfois même de manière irréversible. Ce phénomène, et donc la densité de courant limite, dépend d'un certain nombre de paramètres, et en particulier de la nature de l'électrode, de la vitesse de dissolution du sel, c'est-à-dire de la génération des espèces oxyfluorées, et du transport de ces espèces (convection, diffusion).

Dans la pratique on travaillera avec une densité anodique comprise entre 0,1 et 1,5 A/cm², mais de préférence entre 0,3 et 1,1 A/cm².

— La cathode consommable est en fer. La densité cathodique doit être ajustée de manière à ce que la quantité de fer diffusant dans le film liquide de surface et la quantité de néodyme électro-réduit, solubilisé dans ce film forment par combinaison des deux éléments un alliage liquide à la température de travail. Cet alliage peut alors ruisseler le long de l'électrode et former en bout une goutte qui tombe au fond du creuset. Dans la pratique, la densité de courant cathodique de travail à la surface de l'électrode se situe dans une gamme de 2 à 30A/cm² et de préférence de 4 à 20A/cm².

— La cathode peut aussi être une "pseudo-cathode en fer", c'est-dire un conducteur électronique peu attaquable, recouvert de fer déposé à sa surface par électrolyse, parallèle à celle des composés de néodyme, d'un fluorure ou d'un oxyde de fer.

— L'alliage fer néodyme produit par ajustement des densités de courant est liquide dans la plage de températures 640° à 1030°C et de préférence de 750° à 950°C. Il s'écoule et il est recueilli dans un creuset en fer ou en matériaux peu attaquables comme, par exemple, des métaux : W, Mo, Ta ou des céramiques: BN, Si_3N_4, AlN.

L'étude soigneuse du procédé général nous a permis de préciser les conditions optimales de mise en oeuvre, que nous nous proposons de décrire et d'illustrer par des exemples concrets.

Les rapports de densité de courant aux électrodes conduisent à envisager au moins deux types de géométrie de cellule, telles que celles décrites dans les figures 1 et 2, qui ne constituent pas en elles-mêmes une limitation de l'invention :

— le bain fondu est contenu dans un creuset soit en céramique (BN, Si_3N_4) soit en fer, en graphite ou en métal peu attaquable, éventuellement protégé intérieurement sur sa hauteur à la traversée du bain fondu, par une céramique non-conductrice. Ce dernier dispositif n'est proposé que dans le cas où le chauffage est assuré par un four extérieur. Dans le procédé industriel où l'énergie thermique est apportée par effet Joule interne, cette garniture non-conductrice peut être assurée par un talus de bain solidifié ou remplacée par un éloignement suffisant des parois.

— La cathode est une tige en fer cylindrique et l'anode est un cylindre concentrique de même axe que celui de la cathode.(Cas de la figure 1).

— Le creuset est identique au creuset précédent, mais l'anode est un bloc de carbone sensiblement cylindrique, strié, et vertical pour faciliter l'échappement des bulles de gaz, pouvant tourner autour de son axe, entouré d'une série d'au moins deux cathodes composées de tiges de fer constituant les génératrices d'un cylindre extérieur à l'anode et de même axe que cette dernière. La mécanisation des cathodes permet de les rapprocher ou de les éloigner seules ou en groupe de l'anode. Si l'anode est immobile on observe une usure préférentielle du carbone au regard des cathodes. Ce type d'usure irrégulière peut être compensé par un mouvement lent de rotation de l'anode autour de son axe. Mais on a également remarqué que cette rotation engendrait des mouvements du bain qui d'une part amélioraient la dispersion dans le sel fondu de la poudre à électrolyser et favorisaient ainsi sa dissolution et qui d'autre part permettaient une meilleure élimination des bulles de gaz à la surface de l'anode. La vitesse de rotation adaptée à la taille de la cellule se situe généralement dans une gamme de 1 à 20 tours par minute selon les effets recherchés.

— L'analyse par barbotage, chromatographie et spectrographie de masse des gaz anodiques prélevés sur une cellule étanche balayée à l'Argon, montre que ces derniers, pollués par des poussières provenant de la cellule, sont constitués principalement de HF, CO, CO_2, CF_4. Il est possible d'arrêter les poussières et HF dans un système constitué d'un lit de granulés, obtenus par pastillage, broyage et calibrage de poudre du composé de néodyme à électrolyser, et d'un filtre à manches ou à poches. On peut également diriger ces gaz sur un laveur humide. On injecte dans la solution un peu de chlorure de néodyme capable de réagir avec HF dilué. La suspension contenant essentiellement NdF_3 et des poussières de cellule conduit après traitement à une poudre pouvant servir de soluté à électrolyser. CO, CO_2 et CF_4 résiduels ayant traversé l'un de ces systèmes de captage sont traités de manière à oxyder le CO en CO_2 en contrôlant la réaction à l'aide d'un analyseur d'imbrûlés, à fixer le CO_2 sur un lit de chaux et à récupérer ainsi le CF_4. Ce gaz peut être ensuite prépurifié sur des tamis moléculaires, liquéfié et distillé.

— Le CF_4 témoigne d'une réaction parasite avec le bain et conduit à envisager comme soluté à électrolyser un mélange contenant de l'oxyfluorure de néodyme. Ce composé peut être obtenu par une réaction analogue à celle décrite ci-dessus dans le cas d'un traitement humide, à savoir réaction d'une solution aqueuse diluée d'acide fluorhydrique sur une solution de chlorure de néodyme. Le précipité colloïdal obtenu est séché puis calciné modérément. L'analyse par rayons X montre qu'il s'agit d'un mélange contentant NdOF et NdF_3.

— On cherche toutefois à réduire la réaction parasite conduisant à CF_4, en limitant la formation de composés d'insertion de fluor dans le carbone par utilisation d'anodes composites à base de cokes durs contenant des oxydes. On réalise pour cela des mélanges de granulés de carbone à tendance isotropique (comme par exemple le coke de brai ou le coke de Gilsonite), de 1 à 25% d'oxyde de fer et/ou nickel et/ou de néo-

dyme et de 1 à 22% de brai de houille.

Ces mélanges sont mis en forme et cuits, graphitisés ou non, de 950 à 3000°C et de préférence de 1050 à 1250°C. On observe alors avec de telles anodes non seulement une réduction de la quantité de CF_4 produite mais aussi un abaissement substantiel de la surtension anodique par suite de l'effet électrocatalytique des oxydes utilisés.

— Du côté cathodique l'alliage liquide formé ruisselle et s'écoule dans le creuset en fer ou en matériau peu attaquable. Afin d'éviter toute réaction avec le bain entraînant la perte d'une partie du métal produit, il peut être intéressant de porter la nappe métallique à un potentiel intermédiaire entre celui de l'anode et de la cathode, mais voisin de ce dernier, à condition toutefois de ne pas perturber le processus électrochimique entre anode en carbone et cathode en fer de faible section. L'alliage liquide de fond et les parties métalliques qui peuvent le contenir sont maintenues éloignés des électrodes. Le potentiel est appliqué au travers d'une résistance de très forte valeur limitant les courants de fuite entre anode et alliage de fond, alliage de fond et cathode. Si le creuset est conducteur électronique, on applique ce potentiel au creuset. Sinon on utilise une tige conductrice électronique peu attaquable portée à ce potentiel (par exemple du tungstène), gainée de nitrure de bore à la traversé du bain et dont l'autre extrémité libre plonge dans le métal réduit.

— Quant au métal, il est régulièrement soutiré en utilisant un tube en fer ou en métal peu attaquable, donc sans pollution gênante de l'alliage liquide, par aspiration dans une poche dans laquelle on réduit la pression au-dessous de 50 kPa, ce qui rend naturellement le procédé continu et industriel.

Nous donnons ci-dessous à titre non limitatif quelques exemples de mise en oeuvre de notre procédé :

EXEMPLE 1

On utilise une cellule telle que celle représentée sur la figure 1 constituée d'un creuset cylindrique 8 en nitrure de bore de diamètre intérieur 10 cm, d'une cathode 3 constituée d'une tige de fer doux de diamètre 0,4 cm et d'une anode 14 constituée d'un tube en carbone de diamètre intérieur 7 cm, concentrique à la cathode, et obtenu à partir d'un mélange de coke de Gilsonite et de 2% de Fe_2O_3 comme électrocatalyseur. Les électrodes plongent de 3 cm dans l'électrolyte.

La cellule est équipée d'un couvercle 9 maintenu sous légère surpression de gaz neutre destiné à entraîner les gaz anodiques par les orifices 5 et 6 et empêcher les entrées d'air. L'ensemble est porté dans un four électrique pouvant atteindre des températures voisines de 1100°C.

Le bain de sels 2 utilisé est un mélange (en poids) de LiF 13%, BaF_2 31%, NdF_3 56% fondu à 870°C.

On alimente par le tube 4 la cellule à l'aide de "cigarettes" de diamètre 6 mm, longueur 30 mm, masse 3 g d'oxalate de néodyme préalablement calciné à 500°C de manière à ce que la transformation en oxyde ne soit pas complète. Les composés volatils résiduels qui s'échappent brutalement au contact du bain fondu permettent une dispersion de la poudre et une dissolution plus rapide des particules dans le sel fondu.

L'intensité du courant qui traverse la cellule est de 45 A, ce qui correspond à une densité cathodique de 11,9 A/cm^2 et une densité anodique de 0,68 A/cm^2. La tension aux bornes est maintenue constante (9V) grâce à un montage potentiostatique. On observe alors sur l'enregistrement de l'intensité des "ondulations" correspondant à la formation et à l'écoulement des gouttes vers le fond du creuset.

L'analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse après piégeage de HF et des poussières donne, en semi-continu, la composition en volume suivante CF_4 : 12%, CO_2 : 8%, CO : 80%. On corrige en fonction de ces résultats le composition de l'électrolyte en rajoutant, en plus de l'oxyde réactif ex-oxalate, des cigarettes de NdF_3.

Les gaz quant à eux barbotent dans une solution aqueuse alcaline puis, passent sur un catalyseur permettant en présence d'une quantité d'oxygène pilotée par une sonde d'imbrûlés en zircone, la transformation quasi-totale du CO en CO_2.

Les dernières traces de CO sont piégées par barbotage dans du formiate cuivreux amoniacal, le CO_2 et la vapeur d'eau sur un lit d'oxyde de potassium. Le traitement des gaz se termine par un passage sur une succession de tamis moléculaires. On obtient en sortie un tétrafluorométhane CF_4, qui, après liquéfaction et distillation peut être utilisable pour des applications dans l'industrie électronique.

L'électrolyse est poursuivie pendant 32 h grâce à des introductions régulières de cigarettes d'oxalate sous-calciné et au besoin de NdF_3 et à une introduction régulière des tiges cathodiques en fer dans le sel fondu rythme de leur consommation. A la fin de l'expérience, on aspire par l'intermédiaire d'un tube en fer le métal liquide contenu dans le fond du creuset et on le siphone sous atmosphère d'Argon dans un récipient en nitrure de bore muni d'un couvercle.

Le bilan de l'opération est donné dans le tableau 1 et l'analyse du métal obtenu dans le tableau 4.

TABLEAU 1

CONDITIONS EXPERIMENTALES

BAIN	CREUSETS Nitrure de Bore
NdF_3 % 56	ELECTRODES:
LiF % 13	Cathode Fer doux (1)
BaF_2 % 31	Anode Carbone
B 203 % 0	Coke de Gilsonite
Température C 870	Brai de houille
	Additif 2%Fe 203
	Cuisson 1150°C

MARCHE DE LA CELLULE

Tension cellule	V 9
Intensité cellule	A 45
Densité cathodique	A/cm² 11,9
Densité anodique	A/cm 20,68

Addition de sels Nd : 340 cigarettes (6g) d'oxyde réactif + matières volatiles soit 1925 g de Nd203 et 40 cugarettes de NdF3 (corrections)
Durée 32 heures.

RESULTATS

Masse d'alliage produite (g)	1890 g
Masse de néodyme produite (g)	1625 g
Faraday 63%.	

EXEMPLE 2

On utilise une cellule (fig. 2) légèrement différente de celle décrite dans l'exemple 1. Un creuset profond 10 en fer doux protégé intérieurement sur sa hauteur par une chemise 19 en nitrure de bore est disposé dans un récipient en graphite 12. Muni d'un couvercle 13 en nitrure de silicium, l'anode cylindrique 15 en carbone strié obtenu à partir de coke de brai de houille, de diamètre 7 cm est pleine et animée d'un lent mouvement de rotation (6 tours par minute). Elle est entourée de 4 cathodes cylindriques 3 en fer doux de diamètre 0,2 cm. Les électrodes plongent de 2 cm dans l'électrolyte obtenu par fusion et maintien à 850°C dans un four électrique de 78% de NdF_3, 17% de LiF et de 5% d'oxyde de bore en poids.

On utilise dans ce cas comme apport régulier d'électrolyte des "cigarettes" de diamètre 4 mm, longueur 30 mm, masse 6 g, de carbonate de néodyme sous-calciné à 500°C de manière à ce que les espèces volatiles résiduelles dispersent la poudre dans l'électrolyte dont la hauteur dans la cellule et la composition en NdF_3 et B_2O_3 sont maintenues constantes par additions après analyses régulières du bain.

La cellule est alimentée sous 8,4 volts et 39 A, ce qui correspond à une densité cathodique de 7,8 A/cm² et une densité anodique de 0.89 A/cm². L'usure de l'anode conduit à une augmentation de la densité anodique qui nécessite avant la fin de l'expérience un changement de cette dernière avant apparition d'une polarisation irréversible.

L'échange standard est très rapide grâce à l'utilisation du "couvercle central anodique" 17.

Au bout de 53 heures d'électrolyse contrôlée par des additions régulières de réactifs de l'introduction des cathodes en fonction de leur consommation dans des conditions analogues à celles de l'exemple 1, on extrait les équipements anodique, cathodique, le couvercle et ses dispositifs annexes. On extrait alors le creuset en fer et pour des raisons de simplicité on verse le tout dans un large récipient en graphite. On laisse refroidir et l'on sépare mécaniquement le métal du bain solidifié. Les résultats de cet essai et l'analyse du métal sont portés

dans les tableaux 2 et 4.

TABLEAU 2

CONDITIONS EXPERIMENTALES

BAIN	CREUSET Fer
NdF_3 % 78	
LiF % 17	ELECTRODES
BaF_2 % 0	Cathodes Fer doux (4)
B203 % 5	Anode carbone
Température °C 920	coke de brai
	brai de houille
	Cuisson 1150°C

MARCHE DE LA CELLULE

Tension cellule	V 8,4
Intensité cellule	A 39
Densité cathodique	A/cm² 7,8
Densité anodique	A/cm² 0,89

Additions de sels Nd : 430 cigarettes (6 g) d'oxyde réactif + matières volatiles soit 2460 g de Nd203, 55 de NdF_3 ert 16 de B203.
Durée 53 heures/

RESULTATS

Masse d'alliage produite (g)	2460 g
Masse de néodyme produite (g)	2110 g
Faraday 57%.	

EXEMPLE 3

La géométrie de la cellule est identique à celle de l'exemple 2. (fig. 2), avec un creuset 10 en molybdène. Mais cette fois la composition de l'anode est différente. On l'obtient en effet à partir d'un mélange (en poids) de coke de brai de houille 74%, oxyde de néodyme 11% et brai de houille 15% ; le mélange est malaxé à 150°C, pressé à 100°C et calciné à 1150°C.

L'électrolyte est identique à celui de l'exemple 2. Mais le sel à électrolyser, composé en partie d'un mélange d'oxyde réactif et oxyfluorure de néodyme est obtenu de la manière suivante :

— à l'aide d'un barbotage d'acide fluorhydrique gazeux dilué dans l'air dans une solution aqueuse de chlorure de néodyme on obtient un précipité colloïdal que est séché à l'étuve puis porté pendant 30 minutes à 850°C. L'analyse par diffraction des rayons X montre qu'il s'agit d'un mélange d'oxyfluorure (phase majoritaire), de fluorure et d'oxyde de néodyme. Cette poudre est alors mélangée à de l'oxyde réactif ex-oxalate tel qu'utilisé dans l'exemple 1.

— L'électrolyse (25 heures) est conduite dans des conditions voisines de celle de l'exemple 2 à savoir 36 A, 7,8 V, soit 0,82 A/cm² de densité anodique et 7,16 A/cm² de densité cathodique. Les corrections de composition d'électrolyte se font de manière plus fine à partir de prélèvements de bains (1 par heure) qui sont analysés rapidement par diffraction des rayons X. Les conditions d'essais et résultats sont reportés dans les tableaux 3 et 4.

TABLEAU 3

CONDITIONS EXPERIMENTALES

BAIN

NdF_3 % 78

LiF % 17

BaF_2 % 0

B_2O_3 % 5

Température °C 920

CREUSET Molybdène

ELECTRODES

Cathodes Fer doux (4)

Anode Carbone prégraphitique

Coke de brai 74%

Brai de houille 15%

Additif Nd203 11%

Cuisson 1150°C

MARCHE DE LA CELLULE

Tension cellule	V 7,8
Intendsité cellule	A 36
Densité cathodique	A/cm² 7,2
Densité anodique	A/cm² 0,82

Additions de sels Nd : 190 cigarettes (6g) d'oxyde réactif + matières volatiles dont 50 mixtes Nd203 réactif + NdOF "récupéré" et 8 de B203.
Durée 25 heures

RESULTATS

Masse d'alliage produite (g) 1160 g

Masse de néodyme produite (g) 950 g

Faraday 59%.

TABLEAU 4

Résultats d'analyse des échantillons de l'alliage Fer - Néodyme

	EXPERIENCE N° 1	EXPERIENCE N° 2	EXPERIENCE N° 3
Nature du soluté principal	Oxyde réactif ex-oxalate	Oxyde réactif ex-carbonate	Oxyde réactif ex-oxalate
Température d'électrolyse	870°C	920°C	920°C
Eléments *			
Nd %	86	80	82
Fe %	13	18	16
B %	< 0,01	0,8	0,7
Li ppm	< 100	< 100	< 100
Ba ppm	400	< 100	< 100
Ca ppm	< 100	< 100	< 100
F ppm	700	800	600

* Complément à 100 = autres terres rares contenues dans le soluté et le NdF_3 (principalement Pr, La, Ce).

Revendications

1. Procédé de préparation électrolytique d'un alliage mère de fer et de néodyme par réduction d'un mélange comprenant au moins un composé à l'état d'oxyde réactif du néodyme comme soluté à réduire dans un bain d'électrolyte fondu à base de fluorures fondus dont le potentiel de décomposition est voisin de celui de NdF_3 ou plus négatif, à une température comprise entre 640° et 1030°C, avec au moins une cathode métallique en fer et une anode en carbone caractérisé en ce que dans le but de réduire la quantité d'énergie spécifique et d'abaisser le coût opératoire du procédé :

— le soluté à réduire est un oxyde de néodyme très réactif obtenu par calcination contrôlée de carbonate, d'oxalate ou d'autres sels de néodyme d'acides organiques ou bien un des composés suivants : carbonate de néodyme, oxalate de néodyme, sels d'acides organiques de néodyme, sulfate de néodyme, nitrate de néodyme, oxyfluorure de néodyme ou leur mélange, susceptibles d'engendrer par décomposition et réaction in-situ des espèces oxygénées très réactives ;

— la densité de courant anodique est comprise entre 0,1 et 1,5 A/cm² ;

— la densité de courant cathodique est comprise entre 2 et 30 A/cm².

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le bain d'électrolyte fondu est à base de NdF_3 et LiF et contient au moins un fluorure fondu dont le potentiel de décomposition est voisin ou plus négatif que celui de NdF_3 choisi dans le groupe MgF_2, ScF_3, YF_3, CeF_3, LaF_3, BaF_3, CaF_2, SrF_2.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le bain d'électrolyte fondu contient en substitution à NdF_3 et/ou LiF au moins un fluorure fondu dont le potentiel de décomposition est voisin ou plus négatif que celui de NdF_3 choisi dans le groupe MgF_2, SrF_3, YF_3, CeF_3, LaF_3, BaF_2, CaF_2, SrF_2.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'électrolyte fondu comporte, outre 8 à 9% de LiF et 81 à 92% de NdF3 en pourcentages pondéraux, des halogénures de Li, Mg ou de métaux alcalino-terreux, comme additifs, jusqu'à 38% en poids.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que les additifs pour modifier certaines propriétés physico-chimiques de l'électrolyte fondu sont $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, LiCl.

6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on ajoute à l'électrolyte fondu jusqu'à 12% en poids de B_2O_3 sous forme d'oxyde de bore ou de borate de néodyme.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le niveau de sous calcination du carbonate, oxalate ou d'autres sels de néodyme d'acides organiques, est contrôlée par analyse thermogravimétrique du sel de départ.

8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on ajoute à l'électrolyte jusqu'à 12% en poids de bore sous forme de ferrobore et cela en mélange ou non avec le soluté à réduire.

9. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la cathode en fer est verticale et en ce que l'anode est un tube en matériau carboné concentrique à la cathode.

10. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le support cathodique vertical est en matériau peu attaquable et que le fer y est déposé en surface par électrolyse d'un sel de fer mélangé jusqu'à 30% aux additions de sels de néodyme à électrolyser.

11. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'anode en matériau carboné, cylindrique et verticale, est entourée d'une série d'au moins 2 cathodes verticales constituant les génératrices d'un cylindre extérieur à l'anode.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que l'anode est animée d'un mouvement de rotation de 1 à 20 tours par minute.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anode est constituée d'un mélange de brai de houille et de coke dur à texture de tendance isotropique, et que le mélange est calciné à une température supérieure à 950°C.

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le coke dur à texture de tendance isotropique est choisi dans le groupe des cokes de pétrole, de brai, de Gilsonite.

15. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'on rajoute au mélange anodique coke-brai de l'oxyde de néodyme jusqu'à concurrence de 25% du poids de coke et que l'on calcine le tout au moins à 950°C.

16. Procédé selon les revendications 13 ou 15, caractérisé en ce que l'on rajoute au mélange anodique coke-brai un électro-catalyseur ayant pour but d'abaisser la surtension anodique et que l'on calcine le tout à au moins 950°C.

17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que l'électro-catalyseur rajouté au mélange anodique coke-brai jusqu'à concurrence de 25% du poids de coke est de l'oxyde de fer et/ou de l'oxyde de nickel.

* C L M S *

18. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le creuset de collecte de l'alliage cathodique liquide est un matériau choisi parmi le graphite, le fer, le molybdène, le tungstène, le tantale, les nitrures de silicium d'aluminium ou de bore.

19. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'alliage cathodique dans le creuset est maintenu à un potentiel compris entre celui de la cathode et le potentiel médian entre anode et cathode.

20. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les gaz anodiques sont collectés et traités dans un laveur humide, la solution aqueuse qui en résulte réagissant avec du chlorure de néodyme pour donner une suspension conduisant à l'obtention d'un mélange de sels de néodyme contenant de l'oxyfluorure.

21. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les gaz anodiques sont collectés et traités par absorption sur la poudre de sel de néodyme destinée à être électrolysée.

22. Procédé selon la revendication 21 caractérisé en ce que les gaz non absorbés sont traités de manière à séparer CF_4 des autres constituants lequel est purifié par passage sur tamis moléculaire puis par liquéfaction et distillation fractionnée.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung einer Vorlegierung aus Eisen und Neodym durch Reduktion eines Gemisches, das wenigstens eine Verbindung im reaktiven Oxidzustand des Neodyms als zu reduzierenden gelösten Stoff in einem geschmolzenen Elektrolytbad auf Basis geschmolzener Fluoride aufweist, deren Zersetzungpotential nahe dem von NdF_3 oder negativer ist, bei einer Temperatur im Bereich von 640° bis 1030 °C mit wenigstens einer metallischen Kathode aus Eisen und einer Anode aus Kohlenstoff, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Verringerung der spezifischen Energiemenge und Senkung der Betriebskosten des Verfahrens :

— der zu reduzierende gelöste Stoff ein sehr reaktives Neodymoxid ist, das durch gesteuerte Calcinierung von Carbonat, Oxalat oder anderen Salzen organischer Säuren von Neodym oder auch einer der folgenden Verbindungen : Neodymcarbonat, Neodymoxalat, Neodymsalze organischer Säuren, Neodymsulfat, Neodymnitrat, Neodymoxyfluorid oder deren Mischung erhalten wird, die geeignet sind, durch Zersetzung und Reaktion in-situ sehr reaktive sauerstoffhaltige Stoffe zu erzeugen ;

— die Dichte des Anodenstroms im Bereich von 0,1 bis 1,5 A/cm² liegt ;

— die Dichte des Kathodenstroms im Bereich von 2 bis 30 A/cm² liegt.

2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das geschmolzene Elektrolytbad auf Basis von NdF_3 und LiF ist und wenigstens ein geschmolzenes Fluorid enthält, dessen Zersetzungspotential nahe dem oder negativer als das von NdF_3 ist und aus der Gruppe MgF_2, ScF_3, YF_3, CeF_3, LaF_3, BaF_2, CaF_2, SrF_2 gewählt wird.

3. Verfahren nach dem Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das geschmolzene Elektrolytbad als Ersatz von NdF_3 und/oder LiF wenigstens ein geschmolzenes Fluorid enthält, dessen Zersetzungspotential nahe dem oder negativer als das von NdF_3 ist und das aus der Gruppe MgF_2, ScF_3, YF_3, CeF_3, LaF_3, BaF_2, CaF_2, SrF_2 gewählt wird.

4. Verfahren nach dem Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der geschmolzene Elektrolyt außer 8 bis 19% LiF und 81 bis 92% NdF_3 in Gewichtsprozenten Halogenide von Li, Mg oder Erdalkalimetallen als Zusatzstoffe bis 38% des (LiF + NdF_3)-Gewichts enthält.

5. Verfahren nach dem Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe zur Änderung bestimmter physicochemischer Eigenschaften des geschmolzenen Elektrolyts $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, LiCl sind.

6. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem geschmolzenen Elektrolyt bis zu 12 Gew.% B_2O_3 in Form von Boroxid oder Neodymborat zusetzt.

7. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Untercalcinierungsniveau des Carbonats, Oxalats oder anderer Noedymsalze organischer Säuren durch thermogravimetrische Analyse des Ausgangssalzes kontrolliert wird.

8. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Elektrolyt bis zu 12 Gew.% Bor in Form von Ferrobor, und zwar allein oder in Mischung mit dem zu reduzierenden gelösten Stoff zusetzt.

9. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus Eisen vertikal ist und daß die Anode ein zur Kathode konzentrisches Rohr aus Kohlenstoffmaterial ist.

10. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der vertikale Kathodenträger aus einem wenig angreifbaren Material ist und daß das Eisen darauf auf der Oberfläche durch Elektrolyse eines Eisensalzes abgeschieden wird, das bis zu 30% den Zusätzen von zu elektrolysierenden Neodymsalzen zugemischt wird.

11. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zylindrische und vertikale Anode

* C L M S *

aus Kohlenstoffmaterial von einer Gruppe von wenigstens 2 vertikalen Kathoden umgeben wird, die die Mantelflächen eines Zylinders außerhalb der Anode bilden.

12. Verfahren nach dem Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode in eine Drehbewegung von 1 bis 20 U/min versetzt wird.

13. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode aus einem Gemisch von Kohlepech und hartem Koks eines Gefüges mit isotroper Tendenz gebildet und daß das Gemisch bei einer Temperatur über 950°C calciniert wird.

14. Verfahren nach dem Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der harte Koks eines Gefüges mit isotroper Tendenz aus der Gruppe der Petrol-, Pech- und Gilsonit-Kokse gewählt wird.

15. Verfahren nach dem Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man dem anodischen Koks-Pech-Gemisch Neodymoxid bis zum Anteil von 25% des Koksgewichts zusetzt und daß man das Ganze bei wenigstens 950°C calciniert.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 13 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß man dem anodischen Koks-Pech-Gemisch einen Elektro-Katalysator mit dem Zweck zusetzt, die anodische Überspannung zu senken, und daß man das Ganze bei wenigstens 950°C calciniert.

17. Verfahren nach dem Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der dem anodischen Koks-Pech-Gemisch bis zum Anteil von 25% des Koksgewichts zugesetzte Elektro-Katalysator Eisenoxid und/oder Nickeloxid ist.

18. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sammeltiegel der kathodischen Legierungsschmelze ein Material ist, das unter dem Graphit, dem Eisen, dem Molybdän, dem Wolfram, dem Tantal, den Nitriden von Silizium, Aluminium oder Bor gewählt wird.

19. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kathodische Legierung im Tiegel auf einem Potential zwischen dem der Kathode und dem mittleren Potential zwischen Anode und Kathode gehalten wird.

20. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anodischen Gase gesammelt und in einem Naßwäscher behandelt werden, wobei die sich daraus ergebende wässerige Lösung mit Neodymchlorid reagiert, um eine Suspension zu ergeben, die zum Erhalten eines Gemisches von das Oxyfluorid enthaltenden Neodymsalzen führt.

21. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anodischen Gase gesammelt und durch Absorption am Pulver von Neodymsalz, das zum Elektrolysieren bestimmt ist, behandelt werden.

22. Verfahren nach dem Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht absorbierten Gase derart behandelt werden, um CF_4 von den anderen Bestandteilen zu trennen, welches mittels Passieren eines Molekularsiebs, danach mittels Verflüssigung und fraktionierter Destillation gereinigt wird.

Claims

1. A process for the electrolytic preparation of a mother alloy of iron and neodynium by the reduction of a mixture comprising at least one compound in the state of a reactive oxide of neodymium as a solute to be reduced in a bath of molten electrolyte based on molten fluorides whose decomposition potential is close to that of NdF_3 or more negative, at a temperature of between 640° and 1030°C, with at least one metal cathode of iron and an anode of carbon, characterised in that in order to reduce the specific amount of energy and to lower the operating cost of the process :

— the solute to be reduced is a highly reactive neodymium oxide obtained by controlled calcination of carbonate, oxalate or other salts of neodymium of organic acids or one of the following compounds : neodymium carbonate, neodymium oxalate, salts of organic acids of neodymium, neodymium sulphate, neodymium nitrate, niodymium oxyfluoride or a mixture thereof, which are capable of producing by decomposition and in-situ reaction higly reactive oxygenated species ;

— the anodic current density is between 0.1 and 1.5 A/cm² ; and

— the cathodic current density is between 2 and 30 A/cm².

2. A process according to claim 1 characterised in that the molten electrolyte bath is based on NdF_3 and LIF and contains at least one molten fluoride whose decomposition potential is close to or more negative than that of NdF_3, selected from the group MgF_2, ScF_3, YF_3, CeF_3, LaF_3, BaF_3, CaF_2 and SrF_2.

3. A process according to claim 2 characterised in that the molten electrolyte bath contains, as a substitution for NdF_3 and/or LiF, at least one molten fluoride whose decomposition potential is close to or more negative than that of NdF_3 selected from the group MgF_2, SrF_3, YF_3 CeF_3, LaF_3, BaF_2 CaF_2 and SrF_2.

4. A process according to claim 1 or claim 2 characterised in that, besides 8 to 9% of LiF and 81 to 92% of NdF_3 in percentages by weight, the molten electrolyte comprises halides of Li, Mg or alkaline-earth metals,

* C L M S *

* C L M S *

as additives, up to 38% by weight.

5. A process according to claim 4 characterised in that the additives for modifying certain physico-chemical properties of the molten electrolyte are $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$ and LiCl.

6. A process according to claim 1 characterised in that up to 12% by weight of B_2O_3 in the form of boron oxide or neodymium borate is added to the molten electrolyte.

7. A process according to claim 1 characterised in that the level of sub-calcination of the carbonate, oxalate or other salts of neodymium of organic acids is controlled by thermogravimetric analysis of the starting salt.

8. A process according to claim 1 characterised by adding to the electrolyte up to 12% by weight of boron in the form of ferro-boron, which may or may not be in the form of a mixture with the solute to be reduced.

9. A process according to claim 1 characterised in that the iron cathode is vertical and that the anode is a tube of carbonaceous material which is concentric with the cathode.

10. A process according to claim 1 characterised in that the vertical cathode carrier is of a substantially non-attackable material and that iron is deposited at the surface thereof by electrolysis of an iron salt mixed up to 30% with the additions of neodymium salts to be electrolysed.

11. A process according to claim 1 characterised in that the cylindrical, vertical anode of carbonaceous material is surrounded by a series of at least two vertical cathodes constituting the generatrices of a cylinder outside the anode.

12. A process according to claim 11 characterised in that the anode is moved with a rotary movement at from 1 to 20 revolutions per minute.

13. A process according to claim 1 characterised in that the anode is formed by a mixture of coal tar and hard coke with a texture having an isotropic tendency, and that the mixture is calcined at a temperature of higher than 950°C.

14. A process according to claim 13 characterised in that the hard coke with a texture having an isotropic tendency is selected from the group of petroleum cokes, tar coke and Gilsonate coke.

15. A process according to claim 13 characterised in that neodymium oxide is added to the coke-tar anodic mixture up to an amount of 25% of the weight of coke and that the whole is calcined at least at 950°C.

16. A process according to claim 13 or claim 15 characterised by adding to the coke-tar anodic mixture an electro-catalyst, the aim of which is to lower the anodic over-voltage, and that the whole is calcined at least 950°C.

17. A process according to claim 16 characterised in that the electrocatalyst added to the coke-tar anodic mixture up to an amount of 25% of the weight of coke is iron oxide and/or nickel oxide.

18. A process according to claim 1 characterised in that the crucible for collecting the liquid cathodic alloy is a material selected from graphite, iron, molybdenum, tungsten, tantalum, and boron or aluminium silicon nitrides.

19. A process according to claim 1 characterised in that the cathodic alloy in the crucible is maintained at a potential between that of the cathode and the median potential between the anode and the cathode.

20. A process according to claim 1 characterised in that the anodic gases are collected and treated in a wet scrubber, the aqueous solution resulting therefrom reacting with neodymium chloride to give a suspension resulting in the production of a mixture of neodymium salts containing oxyfluoride.

21. A process according to claim 1 characterised in that the anodic gases are collected and treated by absorption on the powder of neodymium salt which is intended to be electrolysed.

22. A process according to claim 21 characterised in that the non-absorbed gases are treated so as to separate CF_4 from the other constituents, which is purified by being passed over a molecular sieve and then by liquefaction and fractional distillation.