

Procédés électrochimiques en sels fondus pour la préparation de terres rares métalliques

Pierre Chamelot, Laurent Massot et Mathieu Gibilaro

Résumé	La demande accrue en terres rares métalliques (ex. Nd, Pr, Dy) conduit à développer des procédés pyrométallurgiques efficaces pour préparer des métaux réactifs de grande pureté. Parmi les procédés connus, l'électrolyse en milieux de sels fondus apparaît comme la voie la plus prometteuse et la stratégie de développement dépend de la nature du précurseur, de la composition de l'électrolyte fondu, des matériaux d'électrodes, ainsi que de la pureté attendue du métal pur ou allié.
Mots-clés	Terres rares, lanthanides, sels fondus, électrolyse, métal.
Abstract	Electrochemical processes in molten salts for metallic rare earth production The increasing demand on metallic rare earths (ex. Nd, Pr, Dy) leads to develop efficient pyrochemical processes for the production of reactive metal with high purity. Electrochemical processes in molten salts appear to be the most promising way. The strategy to develop such processes depends on the nature of the precursor to be reduced, the composition of the electrolyte, the electrode materials and the purity expected for metal or alloys produced.
Keywords	Rare earths, lanthanides, molten salts, electrolysis, metal.

Comment répondre à la demande croissante en terres rares métalliques (ex. Nd, Pr, Dy) considérées comme stratégiques, notamment dans le cadre du développement des énergies renouvelables (ex. aimant permanent) ? L'Europe possédant peu de ressources minières en terres rares, une des sources envisagées, basée sur les « mines urbaines », est la collecte et le recyclage de déchets contenant ces éléments. Par ailleurs, ces éléments, très électropositifs, ne peuvent pas être obtenus sous forme métallique par des procédés hydrométallurgiques classiques.

Les procédés pyrochimiques, une alternative aux procédés hydrométallurgiques

Réalisés à haute température, deux types de procédés peuvent être mis en œuvre pour la production de terres rares : la métallothermie et l'électrolyse en milieux de sels fondus.

La métallothermie

Le principe consiste en la réduction d'un oxyde ou d'un halogénure par un métal très réducteur tel que les alcalins ou les alcalino-terreux (sodiothermie, magnésiothermie, calciothermie). Cette réaction peut être réalisée avec ou sans utilisation d'un milieu fondu et avec ou sans conversion préalable de l'oxyde en halogénure. Bien que rustique, ce procédé nécessite cependant une ou plusieurs étapes supplémentaires de purification de l'excès d'agent réducteur (sublimation, distillation) et présente également l'inconvénient d'être discontinu. Ce principe est appliqué industriellement dans le procédé Kroll pour la préparation de Ti et Zr [1] et DOR pour U et le Pu à partir de leur oxyde en bain de chlorures par

calciothermie [2]. Concernant la préparation des terres rares métalliques, la métallothermie en bain fondu est essentiellement utilisée pour les éléments lourds dont le point de fusion est très haut comme Tb, Dy ou Er [3-4].

L'électrolyse en milieux de sels fondus [5-6]

Dans ce cas, il s'agit de la réduction d'un précurseur (oxyde, halogénure) soluble ou non sur une cathode dans un mélange de sels fondus présentant une fenêtre électrochimique adéquate. Le procédé Hall-Héroult de production de l'aluminium [7], un des procédés électrochimiques industriels les plus importants, en est l'illustration.

• Principaux avantages et inconvénients

Le principal avantage de l'électrolyse en milieux de sels fondus est l'utilisation, comme réducteur, de l'électron dont le pouvoir de réduction est modulable au travers d'un générateur. Il évite également l'ajout de réactifs dans le milieu, facilitant la gestion de la pureté du métal à produire et permettant une bonne sélectivité. Ce procédé peut également être développé pour un fonctionnement continu et son pilotage est facilité par le contrôle de la vitesse de réaction au travers de l'intensité d'électrolyse.

Cependant, il présente quelques inconvénients, comme la production de sous-produits (réaction d'anode), la nécessité de conduire les électrons en solution aux travers de matériaux d'électrodes stables, ou bien encore une vitesse de production souvent limitée par la solubilité du précurseur conduisant au métal.

• Les sels fondus, milieux de choix [8]

Les milieux de sels fondus, et plus particulièrement les chlorures et les fluorures fondus, présentent une fenêtre

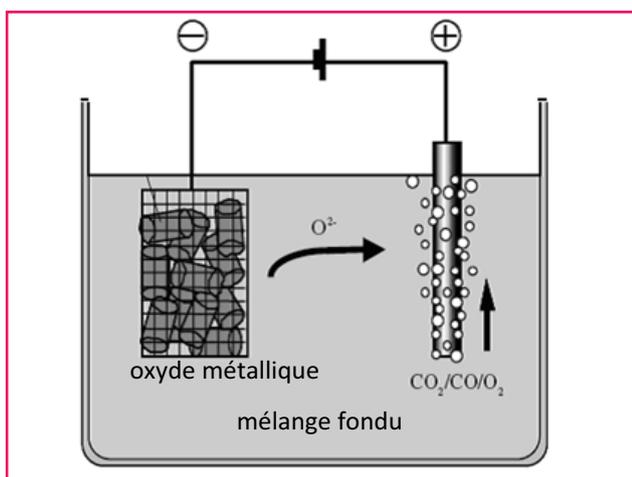


Figure 1 - Schéma de principe des procédés FFC et OS.

électrochimique bien supérieure aux milieux aqueux et permettent la préparation d'éléments très électropositifs sous forme métallique. Ils présentent toutes les caractéristiques recherchées pour la mise en œuvre de procédés électrochimiques : une grande stabilité chimique, un fort pouvoir de dissolution et de complexation, une faible pression de vapeur saturante si la température de fonctionnement est judicieusement choisie en fonction de la composition du mélange, une conductivité électrique élevée (milieu ionique), ainsi qu'une cinétique de réaction rapide en raison des hautes températures employées.

Le choix de la composition du solvant est fonction de sa fenêtre électrochimique et de son pouvoir de dissolution du précurseur et dépend donc de l'élément à réduire.

Quelle stratégie pour élaborer un procédé d'électrolyse en milieu de sels fondus ?

Elle dépend avant tout de la nature du précurseur (oxyde, halogénure), du métal à produire et de la pureté souhaitée et correspond au cœur de procédé.

Comportement du précurseur dans le bain fondu

Le précurseur oxyde ou halogénure est soluble : il est directement réduit sur la cathode. Peuvent être cités en exemple les procédés Hall-Héroult pour l'aluminium [7] et Down pour le sodium à partir de NaCl en milieu $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2$ [6]. Ces procédés ont été transposés à la préparation de terres rares légères (La, Ce, Pr et Nd) en milieux chlorures et fluorures à partir de précurseurs chlorures et oxydes respectivement. La production de Nd est ainsi essentiellement réalisée par dissolution de Nd_2O_3 en milieu LiF-NdF_3 à 1 060 °C [3-4, 9].

Le précurseur est insoluble : il peut être confiné à la cathode afin d'être réduit directement si il est conducteur, ou indirectement par un alcalin ou alcalino-terreux obtenu par réduction de son cation constituant le solvant si le précurseur est non conducteur. Les études basées sur ce principe et dont le schéma est présenté à la figure 1 datent des années 2000 avec les procédés FFC (Fray, Farthing et Chen) [10] pour la réduction directe et OS (Ono et Suzuki) [11] pour la réduction indirecte. Ces procédés ont initialement été développés pour la préparation du titane en milieu chlorures et transposés à

de nombreux métaux comme Ta, Si, U, mais ne connaissent pas à ce jour de développement industriel. Des essais ont également été menés sur Nd et Ce à partir de leur oxyde. Du métal est obtenu mais les rendements faradiques et les puretés atteintes, en particulier sur la teneur en oxygène, sont insuffisants [12].

Choix des matériaux d'électrode

Tout procédé électrochimique met en œuvre deux électrodes. La cathode, qui concerne directement le cœur de procédé, assure la réduction du précurseur en métal, tandis que l'anode conduit à la production d'un sous-produit par nature très oxydant.

• Quel matériau pour la cathode ? [13]

Suivant la nature de la cathode et la température de fonctionnement, le métal peut être produit sous forme pure ou allié, à l'état solide ou liquide. Deux types de matériaux d'électrodes peuvent être envisagés [13] :

- La cathode inerte : elle permet d'obtenir le métal pur ou un alliage métallique par codéposition de précurseurs introduits simultanément dans l'électrolyte. Suivant la nature de la terre rare, le métal peut être produit sous forme solide ou liquide (PF : 1 040 °C pour Nd), ou seulement solide pour les terres rares lourdes comme le dysprosium (PF : 1 412 °C). L'intérêt de produire le métal sous forme liquide est avant tout sa facilité de séparation de l'amenée de courant et du bain de sel fondu, en particulier pour les fluorures qui sont très difficiles à éliminer car très peu solubles en solution aqueuse. En revanche, les terres rares métalliques sont très réactives et peu de matériaux restent inertes à leur contact. Les plus couramment utilisées en électrolyse à haute température sont Mo, W et Ta.

- La cathode dite réactive : du fait du fonctionnement à hautes températures, un alliage (solide ou liquide) entre le métal à déposer et le matériau de cathode est formé. L'intérêt d'une électrode réactive est essentiellement de produire un alliage moins réactif et à un potentiel plus élevé que la terre rare métallique pure permettant un coût énergétique moindre. Les terres rares métalliques utilisées pour la préparation d'aimants permanents sont alliées au fer et ces alliages peuvent donc être directement produits par réduction de terres rares sur cathode de fer. Ce principe est actuellement appliqué pour la production d'alliages Nd-Fe-B sous forme liquide [12, 14] – voir le schéma du procédé à la figure 2.

• Quel matériau pour l'anode ?

Le choix du matériau doit être associé à la réaction d'anode. Dans tous les cas, cette réaction ne doit pas abaisser la pureté du métal produit et il est préférable qu'elle consomme un élément constituant le précurseur afin de limiter l'évolution de la composition du solvant. Enfin, le potentiel auquel se déroule la réaction doit être le plus faible possible pour limiter la consommation énergétique.

La gestion de la réaction d'anode est aujourd'hui l'un des principaux freins au développement des procédés d'électrolyse en milieux de sels fondus.

• La pureté du métal

La pureté recherchée pour les terres rares métalliques, dépendant des applications liées à leurs propriétés physiques comme les aimants permanents, est élevée et de l'ordre de 99,99 % [3, 12]. Les impuretés susceptibles d'être présentes dans le métal produit par électrolyse peuvent avoir diverses

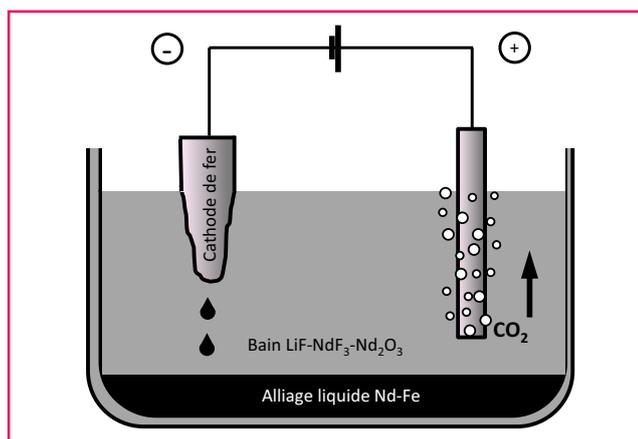


Figure 2 - Schéma de principe du procédé de l'alliage Nd-Fe.

provenances : sels constituant le bain, précurseur, éléments constituant la structure du réacteur, diaphragme et anodes. Deux types d'impuretés peuvent être définis :

- Les impuretés solubles pouvant se réduire avant le précurseur : le taux d'impuretés dans le métal produit sera alors directement proportionnel à leur concentration en solution ; ce sont le plus souvent les éléments de structure comme Fe, Ni, Cu.
- Les impuretés insolubles pouvant se réduire à un potentiel plus faible que le métal à produire : ces impuretés n'impacteront pas la pureté du métal mais, en se concentrant au cours du temps, vont modifier les conditions opératoires et réduire la durée d'utilisation du bain.

Quelles sont les voies de recherche envisagées ?

Actuellement, et de manière non exhaustive, le développement et l'optimisation de procédés électrochimiques en milieux de sels fondus pour la préparation de terres rares portent essentiellement sur :

- la composition des bains permettant d'augmenter la solubilité du précurseur dont la composition dépend des procédés hydrométallurgiques de séparation/purification amonts (oxalates, oxydes avec possibilité de conversion en chlorures ou fluorures) : la solubilité est un enjeu majeur puisqu'elle conditionne la vitesse de production du métal ;
- la pureté du métal ou des alliages produits, notamment en regard des matériaux de structures « inertes » pouvant être mis en contact avec les terres rares métalliques très réactives ;

- la réaction et le matériau d'anode associé ainsi que l'impact sur les rendements quel que soit le milieu envisagé (chlorures ou fluorures).

Références

- [1] Kroll W.J., *Transactions of American Electrochemical Society*, **1940**, 78, p. 35.
- [2] Wade W.Z., Wolf T., The production of plutonium metal by the direct reduction of the oxide, **1968**, US Atomic Energy Commission, p. 16.
- [3] Lévêque A., Maestro P., Terres rares, *Techniques de l'Ingénieur*, **1993**, J6-630, p. 1.
- [4] Gupta C.K., Krishnamurthy N., *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, **2005**.
- [5] Lovering D.G., Gale R.J., *Molten Salts Techniques*, Plenum Press, **1982**, vol. 1 & 2.
- [6] Kermarrec M., *Applications industrielles des sels fondus*, Rapport de l'Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux, **2004**.
- [7] Gjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K., Thonstad J., *Aluminium, Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, 2nd ed., Aluminium-Verlag, **1982**.
- [8] Chamelot P., Poignet J.C., Expérimentation et électrochimie en sels fondus, in *Sels Fondus à Hautes Températures*, Presses Polytechniques et Universitaire Romandes, chap. III, **2009**, p. 54.
- [9] Chamelot P., Massot L., Gibilaro M., Taxil P., Lanthanides extraction processes in molten fluoride media, in *Molten Salt Chemistry, from Lab to Applications*, Elsevier, chap. 25, **2013**, p. 521.
- [10] Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W., *Nature*, **2000**, 407, p. 361.
- [11] Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K., *Metall. Mater. Trans. B*, **2003**, 34 B(6), p. 287.
- [12] Mohandas K.S., *Miner. Process. Extr. Metall.*, **2013**, 122(4), p. 195.
- [13] Massot L., Taxil P., Dépôts électrolytiques de métaux, in *Sels Fondus à Hautes Températures*, Presses Polytechniques et Universitaire Romandes, **2009**, chap. VI, p. 135.
- [14] Ito Y., Nohira T., *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, p. 2611.



P. Chamelot



L. Massot



M. Gibilaro

Pierre Chamelot (*auteur correspondant*) est professeur à l'Université Paul Sabatier Toulouse III et responsable de l'équipe « Procédés électrochimiques et sels fondus », Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503)*. **Laurent Massot** et **Mathieu Gibilaro** sont maîtres de conférences, membres de l'équipe « Procédés électrochimiques et sels fondus », Université de Toulouse*.

* UPS, Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, Département Procédés électrochimiques, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9. Courriels : chamelot@chimie.ups-tlse.fr ; massot@chimie.ups-tlse.fr ; gibilaro@chimie.ups-tlse.fr




La SCF et L'Actualité Chimique sur Facebook, vous aimez ?

Parlez-en autour de vous,

et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !

<https://www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance>