

УДК 544.016.2+669

Особенности кристаллизации кальцийсодержащих фаз в охлажденных пробах электролита производства алюминия

Юлия Н. Зайцева^{а*}, Елена Н. Лындина^б,

Игорь С. Якимов^б, Сергей Д. Кирик^{а,б}

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. Карла Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия

^б Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия ¹

Received 4.08.2008, received in revised form 22.09.2008, accepted 29.09.2008

Проведено уточнение деталей кристаллизации кальцийсодержащих фаз в образцах промышленного электролита, отбираемых для контроля состава методом рентгенофазового анализа. Исследовано влияние скоростей охлаждения и величины криолитового отношения (КО) на кристаллизацию. Быстрое охлаждение и большая величина КО приводит к доминированию в составе образца фазы NaCaAlF_6 . Установлено, что область стабильного существования кристаллической фазы NaCaAlF_6 находится в температурном диапазоне 640–740 °С. Фаза $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ стабильна ниже 610 °С. Превращение NaCaAlF_6 в $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ при охлаждении происходит по реакции распада с выделением NaAlF_4 в области температур 640–610 °С. При пробоотборе в промышленных условиях распад происходит не полностью. Выполненные высокотемпературные рентгенографические исследования фаз NaCaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ подтверждают факт метастабильности NaCaAlF_6 при низкой температуре. Сформулированы рекомендации по оптимальному пробоотбору в целях контроля состава электролита.

Ключевые слова: производство алюминия, промышленные электролиты, диаграмма состояния системы $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$, тройные кальций-натрий-алюминиевые фториды, рентгенофазовый анализ.

Фторид кальция – наиболее распространенная добавка, применяемая для понижения температуры кристаллизации криолитового электролита в электролитическом производстве алюминия. Содержание фторида кальция в электролите колеблется от 3 до 10 масс.%. Состав электролита и, в том числе, содержание фторида кальция подвергаются постоянному контролю. Определе-

ние состава электролита проводят методом рентгенофазового анализа (РФА), используя охлажденные пробы, в которых электролит представлен в виде набора кристаллических (Na_3AlF_6 (криолит), $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хиолит) и др.) и аморфных (Al_2O_3 (глинозем), NaCaAlF_6) фаз. По заранее построенным калибровочным зависимостям измеряют концентрации каждой из присутствующих фаз, которые пересе-

* Corresponding author E-mail address: jnz@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

тывают в концентрации химических компонентов и вычисляют ключевой технологический параметр – криолитовое отношение (КО) – мольное отношение фторида натрия к фториду алюминия.

Фторид кальция способен связывать в процессе кристаллизации фториды алюминия и натрия в разных соотношениях. Учет этого фактора важен, поскольку это оказывает существенное влияние на точность определения КО. Количественное определение фаз в электролитах, содержащих кальций, представляет собой методическую проблему. Во-первых, это связано с тем что в процессе кристаллизации фторид кальция образует три фазы: CaF_2 (флюорит), NaCaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (кальциевые криолиты). Во-вторых, фаза NaCaAlF_6 имеет низкую окристаллизованность, что понижает точность ее измерения. В-третьих, отсутствуют четкие сведения об их кристаллизации в зависимости от различных параметров (величины КО, процедуры пробоотбора).

В связи со сложностью контроля концентрации кальция исключительно методом РФА используемую в промышленности рентгенографическую схему анализа электролита дополняют рентгенфлуоресцентным измерением общего содержания кальция. Однако эта мера не решает проблему учета содержания связанных с кальцием фторидов натрия и алюминия. Поэтому при расчете конечных величин условно полагают, что кальциевые криолиты кристаллизуются с постоянным соотношением, а это не совпадает с действительностью. С целью повышения точности анализа для практики большой интерес представляют сведения о реальных фазовых превращениях, происходящих в электролите при процедуре пробоотбора, и причинах непостоянства фазового состава.

Фазовые диаграммы криолитсодержащих систем [1] в основном изучены в «ликвидусной» части, так как интерес представляли температуры кристаллизации расплава. Для контроля состава электролита методом РФА большое значение имеет субсолидусная область. Имеющиеся по этому вопросу сведения отрывочны и противоречивы.

Тройную систему Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 , являющуюся частью более общей тройной системы NaF - AlF_3 - CaF_2 , исследовали на протяжении двадцатого века Федотьев П.П. и Ильинский В.П. [2] еще в 1922 году, используя данные кристаллооптического анализа, дали первое описание системы, обнаружив в ней кристаллические фазы: NaF , Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, AlF_3 , CaF_2 . Пфунд и Циммерман [3] установили существование NaCaAlF_6 , плавящегося инконгруэнтно. Фрагмент диаграммы, ограниченный соединениями Na_3AlF_6 - AlF_3 - CaF_2 , опубликован Крейгом и Брауном [4] в 1980 году. Было указано на существование двух соединений кальция с составом $\text{NaCaAl}_2\text{F}_9$ и NaCaAlF_6 . В целом же, в системе могут кристаллизоваться следующие фазы: CaF_2 , Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, Ca_2AlF_7 , CaAlF_5 , AlF_3 , $\text{NaCaAl}_2\text{F}_9$. Баггио [5] в 1985 году внес поправку и установил, что состав фазы $\text{NaCaAl}_2\text{F}_9$ на самом деле другой – $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Ануфриева Н.И. с соавторами [6] в 1985 году опубликовала диаграмму системы NaF - AlF_3 - CaF_2 , в соответствии с которой образуется 7 химических соединений, включая 3 конгруэнтно плавящихся соединения: Na_3AlF_6 , NaAlF_4 , CaAlF_5 и 4 инконгруэнтно плавящихся – $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, NaCaAlF_6 , $\text{NaCaAl}_2\text{F}_9$, Ca_2AlF_7 .

На основании данных дифференциально-термического анализа для системы Na_3AlF_6 - NaCaAlF_6 Крейг и Браун [4] нашли, что NaCaAlF_6 существует в трех полиморфных модификациях с температурами перехода 610 °С и 722 °С. Фаза NaCaAlF_6 сохраняется

при 600 °С в течение 20 часов, однако при увеличении продолжительности прокаливания до 100 часов NaCaAlF_6 переходит в $\text{NaCaAl}_2\text{F}_9$, (как было отмечено, соединению $\text{NaCaAl}_2\text{F}_9$ соответствует правильный состав $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$). Широких областей существования твердых растворов обнаружено не было.

Реальный фазовый состав промышленных электролитов оказывается более разнообразен, чем ожидаемый согласно диаграмме фазовых равновесий, которая может быть сформирована на основе имеющихся литературных данных. Также следует отметить, что выявленные области кристаллизации соединений NaCaAlF_6 , $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, Ca_2AlF_7 и CaAlF_5 , а также эвтектические и перитектические точки, приведенные в вышеупомянутых работах [4, 6], во многих случаях не совпадают. Вследствие такой неоднозначности при разработке схемы измерения приходится ориентироваться не на диаграмму состояния, а на известные, эмпирически установленные закономерности по кристаллизации фаз.

В настоящей работе проведено уточнение деталей кристаллизации кальцийсодержащих фаз в образцах промышленного электролита, отбираемых для контроля состава, с целью выработки рекомендаций по повышению точности измерений технологических характеристик. Для достижения этого было изучено влияние скоростей охлаждения на кристаллизацию кальцийсодержащих фаз в электролитах с разным КО как в промышленных образцах, так и синтезированных в лабораторных условиях; изучено воздействие температурного отжига в субсолидусной области на фазовые переходы кальцийсодержащих фаз в электролитах; выполнены высокотемпературные рентгенографические исследования кальцийсодержащих фаз.

Экспериментальная часть

Электролиты массой 10 г плавилась в закрытом платиновом тигле в шахтной печи в атмосфере воздуха при температурах от 960 до 1000 °С (в зависимости от величины КО) в течение 20 мин. В дальнейшем электролит подвергали различным способам охлаждения (отливка в массивную металлическую изложницу, имеющую комнатную температуру, охлаждение в тигле на воздухе или охлаждение вместе с печью). Охлаждение электролита в печи проводили со скоростью 8 °С /мин до фиксированных температур 560, 610 и 710 °С, выдерживали при этих температурах в течение 30 мин, далее охлаждали на воздухе.

Для синтеза фаз NaCaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ в качестве исходных компонентов брали AlF_3 , NaF , CaF_2 квалификации «х.ч.». Синтез проводили в закрытом платиновом тигле в шахтной печи из исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Фаза NaCaAlF_6 была получена при 720 °С, время синтеза – 1 час. Фаза $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ получена при 560 °С, время синтеза – 30 часов.

Эксперименты по прокаливанию некоторых образцов проводились в закрытом платиновом тигле в шахтной печи в атмосфере воздуха при температурах 560, 610 и 710 °С в течение 30 мин. Масса образца составляла от 5 до 10 г.

Во всех случаях проводился контроль потери массы с точностью $\pm 0,001\text{г}$.

Съемка рентгенограмм полученных образцов проводилась на дифрактометре X'Pert Pro (PANalitical), оборудованном детектором PIXel с графитовым монохроматором, с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, в диапазоне от 10° до 80° с шагом 0,026° по 2 θ , с полным временем сканирования 12 мин. Образец готовился методом прямой набивки в кювете диаметром 27 мм.

Высокотемпературные рентгенографические исследования были проведены на дифрактометре X'Pert Pro (PANalitical) с высокотемпературной камерой NTK1200N «Anton Paar» в вакууме.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен треугольник составов системы NaF-CaF₂-AlF₃ [6] с обозначением области составов «рабочих электролитов», в которой было проведено исследование, и основных кальцийсодержащих фаз, встречающихся в охлажденных пробах электролитов.

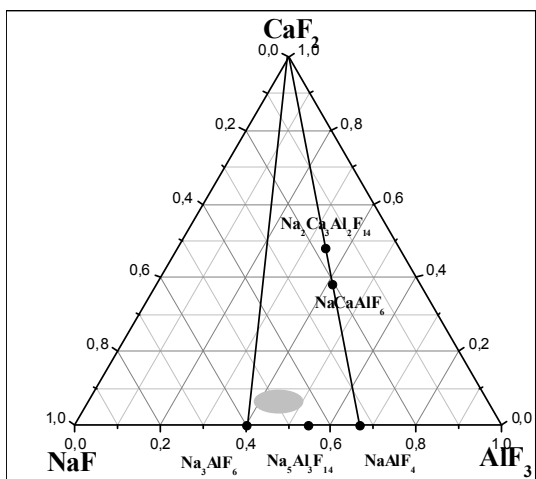


Рис. 1. Треугольник составов системы NaF-CaF₂-AlF₃. Отмечены положения основных фаз, встречающихся в электролите. Область составов «рабочих электролитов», в которой проведено исследование, выделена цветом

Ранее отмечалось [7, 8], что скорость охлаждения влияет на распределение кальция между фазами NaCaAlF₆ и Na₂Ca₃Al₂F₁₄. Быстрое охлаждение дает больше NaCaAlF₆, однако механизм этого влияния не исследован. Эксперименты по охлаждению с разными скоростями (на воздухе, выливанием расплава в изложницу и охлаждение в печи) проведены с образцами, принадлежащими к двум различным областям составов с различ-

ным криолитовым отношением. Рентгенографический анализ продуктов показал, что качественного изменения фазового состава при изменении скорости кристаллизации не происходит. Наблюдаются следующие фазы: Na₃AlF₆, Na₅Al₃F₁₄, NaCaAlF₆, Na₂Ca₃Al₂F₁₄ и CaF₂. Скорость охлаждения оказывает влияние на микроструктуру отдельных фаз образца. С увеличением скорости охлаждения линии криолита уширяются примерно на 10 %. Микроструктура других фаз изменяется незначительно. Кальций присутствовал в виде трех фаз: NaCaAlF₆, Na₂Ca₃Al₂F₁₄ и CaF₂. Фаза NaCaAlF₆ доминировала в образцах с КО>2,6, а фаза Na₂Ca₃Al₂F₁₄ – в образцах с КО<2,3.

Охлаждение расплавленного образца в печи, включающее отжиг при одной из температур 710, 610, 560 °С, в результате приводит к разному фазовому составу. Так, отжиг при 710 °С приводит к кристаллизации преимущественно NaCaAlF₆. При отжиге при температурах 610 и 560 °С в образце присутствует преимущественно Na₂Ca₃Al₂F₁₄.

При кристаллизации электролита на воздухе кальций кристаллизуется в виде смеси NaCaAlF₆, Na₂Ca₃Al₂F₁₄, с преобладанием второй фазы (нижняя рентгенограмма рис. 2). При кристаллизации электролита в печи с отжигом при 560 °С кальций кристаллизуется в виде Na₂Ca₃Al₂F₁₄, фаза NaCaAlF₆ – не обнаруживается (средняя рентгенограмма рис. 2). При кристаллизации электролита в печи с отжигом при 710 °С кальций кристаллизуется в виде NaCaAlF₆, фаза Na₂Ca₃Al₂F₁₄ – не обнаруживается (верхняя рентгенограмма рис. 2). Фазы Na₃AlF₆, Na₅Al₃F₁₄ остаются практически без изменений.

Поскольку отжигаемый образец находился в твердом состоянии, наиболее вероятным процессом, приводящим к образованию новой фазы, может быть распад при температуре около 610 °С :

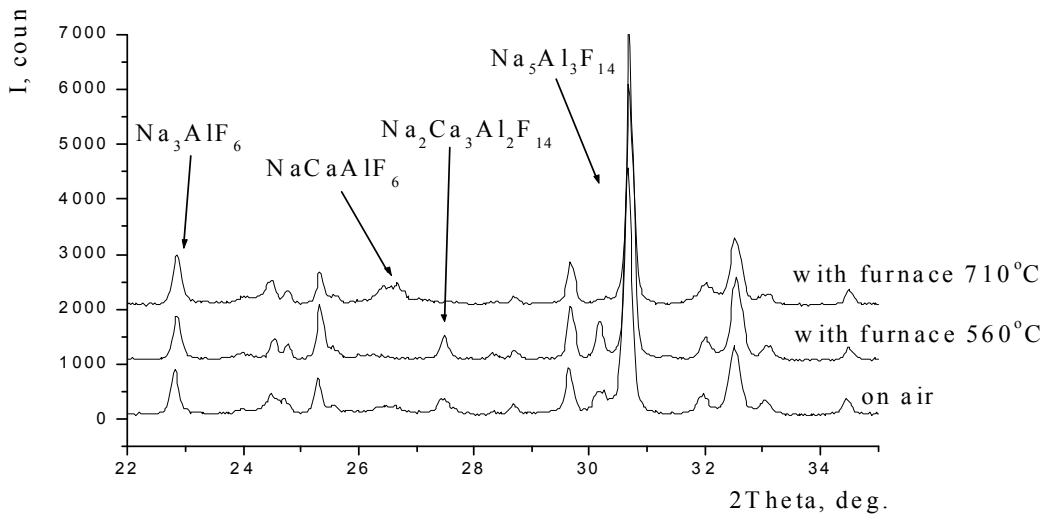
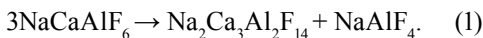
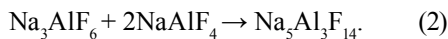


Рис. 2. Рентгенограммы электролита (KO - 1,9, Al_2O_3 - 2 масс.%, CaF_2 - 8 масс.%), подвергнутого различным способам охлаждения (на воздухе, в печи до 560 °С, в печи до 710 °С). Отмечены характерные линии, изменение которых соответствует изменению количества фазы



Соединение NaAlF_4 ранее упоминалось в литературе [1, 6, 9-12]. По данным авторов [9], NaAlF_4 образуется по перитектической реакции при 710 °С и распадается уже при 680 °С по реакции $\text{NaAlF}_4(\text{т}) \rightarrow 1/5 \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{т}) + 2/5 \text{AlF}_3(\text{т})$. Нами не было получено прямых доказательств присутствия NaAlF_4 . Тем не менее очевидно, что это соединение или компоненты, на которые оно распадается, могут взаимодействовать с другими компонентами системы, например:



Для дальнейших исследований термических превращений были синтезированы фазы NaCaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Условия синтеза приведены в экспериментальной части. В качестве примеси наблюдался CaF_2 , также были обнаружены небольшие количества хиолита и криолита. Отжиг при 610 °С образца NaCaAlF_6 подтверждает сделанные предположения о его распаде с выделением $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Рентгенографически установлено, что образуется фаза $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$,

содержание хиолита в процессе отжига увеличивается, криолит и флюорит незначительно убывают (рис. 3). Это позволяет утверждать, что переход NaCaAlF_6 в $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ осуществляется посредством реакции распада.

Химическая реакция $2\text{NaCaAlF}_6 + \text{CaF}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ практически не проявляется при данном тепловом режиме, поскольку сильное возрастание интенсивности пиков фазы $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ не соответствует слабому убыванию интенсивности пиков CaF_2 .

После отжига при 610 °С (нижняя рентгенограмма рис. 3) происходит уменьшение количества фазы NaCaAlF_6 . Появились линии фазы $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Увеличилось количество $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. Исчезли линии фазы Na_3AlF_6 . Уменьшилось содержание CaF_2 .

Эксперименты по исследованию термических превращений фазы $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ показали, что при прокаливании при 560 °С в течение 20 часов образец фазы $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ остается без изменений. При нагревании от 610 °С и выше фаза $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ подвергается распаду: увеличивается содержание CaF_2 и криолита.

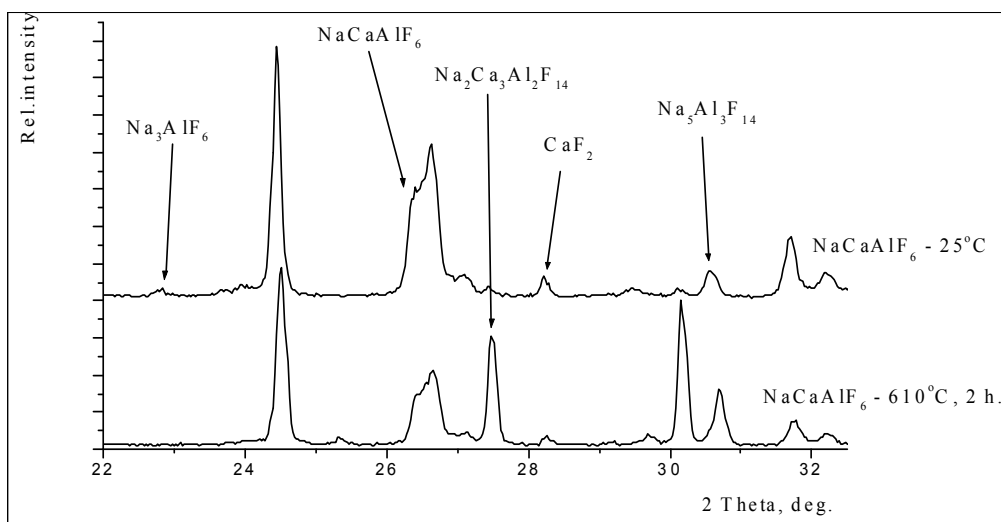


Рис. 3. Рентгенограммы образца NaCaAlF₆ исходного и после отжига при 610 °С в течение 2 часов. Отмечены характерные линии, изменение которых соответствует изменению количества фазы

После отжига при температуре 710 °С происходит полный распад фазы. В образце наблюдаются флюорит, криолит и α-Al₂O₃. Наличие последнего можно объяснить процессом пирогидролиза AlF₃ или NaAlF₄. (рис. 4).

После отжига при 610 °С происходит уменьшение количества Na₂Ca₃Al₂F₁₄. Исчезли линии фазы Na₅Al₃F₁₄, увеличилось содержание CaF₂, появились линии фазы Na₃AlF₆

(средняя рентгенограмма рис. 4). После отжига при 710 °С в течение 16 часов полностью исчезли линии фазы Na₂Ca₃Al₂F₁₄, увеличилось содержание Na₃AlF₆, появились линии фазы Al₂O₃.

Происходящие изменения можно описать следующими реакциями:

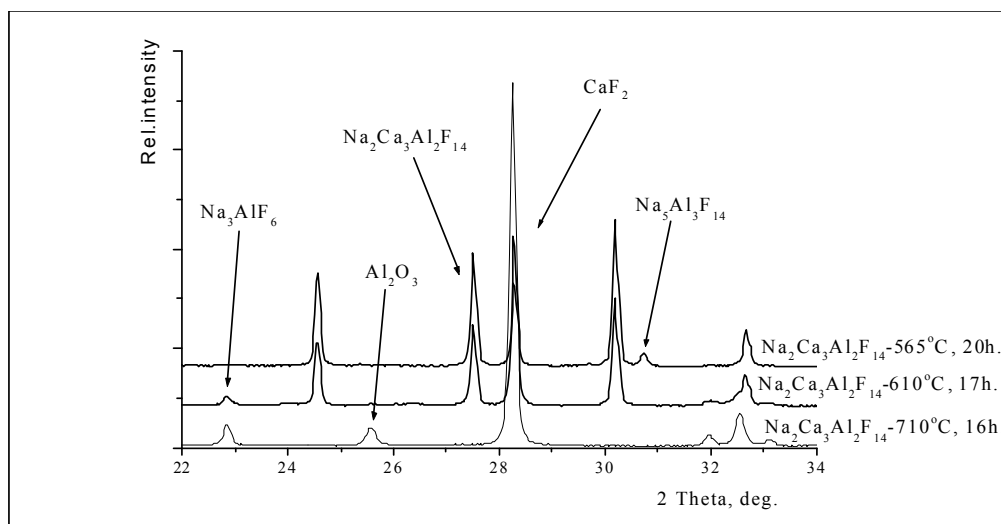
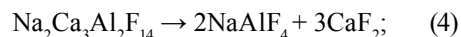
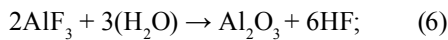


Рис. 4. Рентгенограммы образца Na₂Ca₃Al₂F₁₄ после отжига при 565 °С в течение 20 часов, после отжига при 610 °С в течение 17 часов и после отжига при 710 °С в течение 16 часов. Отмечены характерные линии, изменение которых соответствует изменению количества фазы



Наиболее ожидаемая реакция распада $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14} \rightarrow 2\text{NaCaAlF}_6 + \text{CaF}_2$ не зафиксирована.

Были выполнены высокотемпературные рентгенографические съемки фазы NaCaAlF_6 . Образец фазы NaCaAlF_6 нагревали в вакууме до 600°C с промежуточными съемками при $100, 300, 400, 500, 550, 570, 600^\circ\text{C}$. До 400°C фаза NaCaAlF_6 претерпела небольшие структурные изменения при сохранении фазового состава. При 500°C (рис. 5) начинается процесс распада NaCaAlF_6 с образованием $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ по уравнению (1). Хиолит, криолит, AlF_3 , NaAlF_4 среди продуктов обнаружены не были, что связано с высокой летучестью продуктов распада в условиях вакуума. При 500°C произошло полное превращение NaCaAlF_6 в $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Последняя фаза затем распалась на Na_3AlF_6 и CaF_2 .

На рентгенограмме, снятой при 500°C , видно, что произошли небольшие структурные изменения фазы NaCaAlF_6 ; появились линии фазы $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (средняя рентгено-

грамма). После выдержки в течение часа при 500°C исчезли линии фазы NaCaAlF_6 , увеличилось содержание фаз $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, CaF_2 и Na_3AlF_6 .

По результатам проведенных экспериментов можно сделать следующие заключения. Образующиеся в системе $\text{NaF-CaF}_2\text{-AlF}_3$ кальциевые криолиты стабильны в ограниченных областях температур. $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ является фазой, находящейся в стабильном состоянии ниже 610°C . Область термодинамической устойчивости кристаллической фазы NaCaAlF_6 находится в температурном диапазоне $640\text{-}740^\circ\text{C}$. Наблюдение в образцах электролита одновременно двух указанных фаз является следствием неравновесного процесса охлаждения, при котором NaCaAlF_6 не полностью переходит в $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ и сохраняется при низких температурах в метастабильном состоянии. Это обстоятельство объясняет деградацию кристаллической структуры и «размытие» дифракционной картины данной фазы. Быстрое охлаждение приводит к фиксации в образце высокотемпературной фазы NaCaAlF_6 . Экспериментально установленная преимущественная кристал-

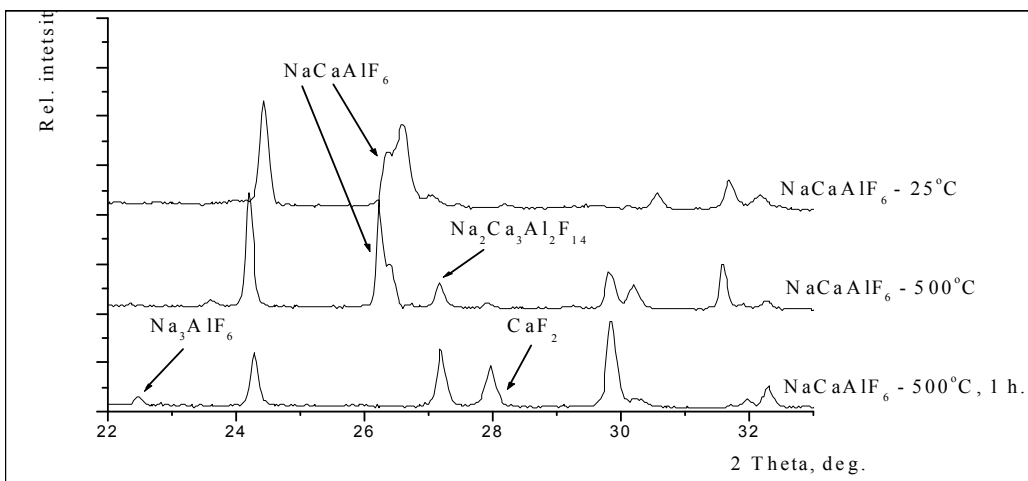


Рис. 5. Рентгенограммы образца NaCaAlF_6 , снятые в высокотемпературной камере при 25°C , 500°C , при 500°C - 1 час. Отмечены характерные линии, изменение которых соответствует изменению количества фазы

лизация $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ в промышленных образцах кислых электролитов вызвана более низкой температурой солидуса для этих электролитов и кристаллизацией $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ непосредственно из расплава. Превращение NaCaAlF_6 в $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ происходит по реакции распада с выделением NaAlF_4 в области температур 560-610 °С. При нагревании выше 610 °С, фаза $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ распадается на CaF_2 и NaAlF_4 , при этом NaAlF_4 в конечном счете,

распадается на криолит и глинозем. Изученные превращения позволяют рекомендовать стратегию теплового режима охлаждения с кратковременной задержкой (отжигом) в температурном диапазоне 560-600 °С, в котором происходит наиболее полный переход фазы NaCaAlF_6 в $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ для получения наиболее пригодного для измерения рентгенографическим методом образца промышленного электролита.

Список литературы

1. Grjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process. 2nd Edition. Aluminum-Verlag. Dusseldorf. 1982.
2. Костюков А.А., Киль И.Г., Никифоров В.П. и др. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. М.: Металлургия, 1971. - С. 560.
3. Pfundt H., Zimmermann N. The Quasi Binary System NaF-CaAlF_5 , an Investigation from the Ternary System $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$. *Erzmetall*. 1972. Bd. 25. N. 11. S. 564-567.
4. Craig D.F., Brawn J.Jr. Phase equilibria in the System $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$. *American Cer. Soc.* 1980. N. 63. P. 254.
5. Baggio S., Massiff G. Calcium Cryolites. *J. Appl. Cristallogr.* 1985. P. 537.
6. Ануфриева Н.И., Балашова З.Н., Веретинский В.Н. Новые данные по тройным диаграммам состояния систем $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-MgF}_2$ // Цветные металлы. - 1985. - N. 8 - С. 66-71.
7. Lorents Petter Lossius, Helge Hoie, Hanne Hoel Pedersen, Trygve Foosnaes. Analysis of excess AlF_3 – Harmonization in Hydro Aluminium. *Light Metals*. 2000. P. 265-270.
8. Кирик С.Д., Якимов И.С., Ружников С.Г. Стандартные образцы для анализа электролита в алюминиевом производстве: Сборник материалов конференции «Алюминий Сибири». Красноярск, 2001.- С. 213-219.
9. Ginsberg H., Wefers K. *Erzmetall*. 1967. Bd. 25. N. 11. S. 156.
10. Bruno M., Herstad O., Holm J.L. Stability and structure of sodium tetrafluoroaluminate, NaAlF_4 . *Acta Chemica Scandinavica*. 1998. V. 52. P. 1399-1401.
11. Holm J.L. The lattice energy and the thermochemical properties of the compound NaAlF_4 , sodium tetrafluoroaluminate. *Acta Chemica Scandinavica*. 1973. V. 27. P. 1410.
12. Bjørseth O., Herstad O., Holm J.L. On the physical and thermodynamic stability of solid sodium tetrafluoroaluminate. *Acta Chemica Scandinavica*. 1986. V. A40. P. 566.
13. Le Bail A., Hemond Ribaud A., Courbion G. Structure of $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$ determined *ab initio* from conventional powder diffraction data. *Eur. J. Solid State Inorg. Cem.* 1998. T. 35. P. 265-272.

Specific Features of the Calcium-containing Phase Crystallization in Electrolyte of Aluminium Melting Production

**Julia N. Zaytseva^{a*}, Elena N. Lyndina^b,
Igor S. Yakimov^b, Sergey D. Kirik^{a,b}**

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
42 Karl Marks st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^b*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The specific features of calcium-containing phases crystallization have been investigated in case of industrial electrolyte sampling for the purposes of composition control. The influence of cooling rate on the crystallization has been studied. It was found that the phase NaCaAlF_6 was stable in the temperature range of 640-740 °C. Transformation of NaCaAlF_6 into $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ goes with isolation of NaAlF_4 at 560-610 °C. High temperature XRD investigation of individual samples of NaCaAlF_6 and $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ has been carried out. In the practice the decomposition of NaCaAlF_6 does not fully complete at a sampletaking procedure that induces impediments in the content determination by XRD approach. Recommendations on an optimal sampling for XRD control procedure were formulated.

Keywords: aluminium melting production, industrial electrolites, phase-equilibria diagram in the system $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$; ternary fluorides containing calcium-sodium-aluminium; XRD
