

УДК 536:669.168

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ
ПЕРВИЧНОГО АЛЮМИНИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ВАНАДИЯ****© 2024 А. Б. Куандыков^{а,*}, П. О. Быков^а, В. А. Чайкин^б, М. М. Суюндиқов^а,
А. К. Жунусов^а, В. А. Салина^{с, д}, Н. К. Кулумбаев^а**^а*Торайгыров Университет, г. Павлодар, Казахстан*^б*Смоленское областное отделение Российской ассоциации литейщиков,
г. Сафоново, Россия*^с*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*^д*Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия***E-mail: azeka200892@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.08.2024

После доработки 25.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

В данной статье рассмотрено взаимодействие химических элементов в трехкомпонентной системе Al-V-V. Ванадий снижает электропроводность в первичном алюминии, что требует его снижения при электролизе алюминия до значений менее 0.02%. С целью снижения концентрации примесей ванадия были проведены термодинамические расчеты реакций разделения металлической фазы алюминия и примесей интерметаллидов ванадия за счет использования борсодержащего флюса. Расчет термодинамических параметров проводился в HSC Chemistry 9.0. для соединений AlB_2 и VB_2 , химической реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ в пределах рабочих температур электролиза и литья первичного алюминия 650–950°C и условий погружения борсодержащего флюса в расплав на глубину ковша 0.5, 1.0, 1.5 и 2 м, т.е. в пределах давлений 102.39–148.99 кПа. Термодинамический анализ показал, что значения энергии Гиббса (ΔG_T) во всем диапазоне рабочих температур процесса электролиза и литья первичного алюминия для VB_2 значительно ниже, чем AlB_2 , следовательно, они будут образовываться преимущественно в данном температурном диапазоне. Порядок стабильности также предполагает, что ванадий может быть легко удален из расплавов алюминия путем добавления бора. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможном протекании химических реакций очистки первичного алюминия от примесей ванадия за счет добавок бора.

Ключевые слова: алюминий, ванадий, термодинамическое моделирование, флюс, борная кислота, рафинирование

DOI: 10.31857/S0235010624050071

ВВЕДЕНИЕ

При производстве анодов для электролизных ванн в условиях АО «Казахстанский электролизный завод» (АО «КЭЗ») частично вовлекается в производство металлургический кокс ТОО «УПНК-ПВ» (г. Павлодар, Республика Казахстан). Кокс местного производства содержит повышенное содержание ванадия и других

примесей, что в свою очередь ограничивает его использование при производстве первичного алюминия.

Как известно [1–15], ванадий снижает электропроводность в первичном алюминии, что требует его снижения до значений менее 0.02%.

Литературный обзор показал, что существуют способы рафинирования первичного алюминия от примесей ванадия соединениями бора, которые не получили широкого промышленного применения [1–15].

Из работ [13–15] известно, что протекание химических реакций в системе Al-V-B имеет сложный характер. Термодинамически устойчивым при рабочих температурах процесса электролиза и разливки алюминия 950–650°C является соединение VB_2 . Кинетика химических реакций с образованием соединений подобных VB_2 при рафинировании лигатурами на основе Al-V характеризуется низкой скоростью по причине образования нерастворимого кольца продуктов реакции, состоящего из диборида ванадия (VB_2).

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА Al-V-B

Диаграмма состояния Al – V [10] представлена на рис. 1. Интерметаллические фазы Al-V в целом структурно хорошо охарактеризованы. Как видно из рис. 1 на стороне, богатой Al, имеется каскад перитектических реакций.

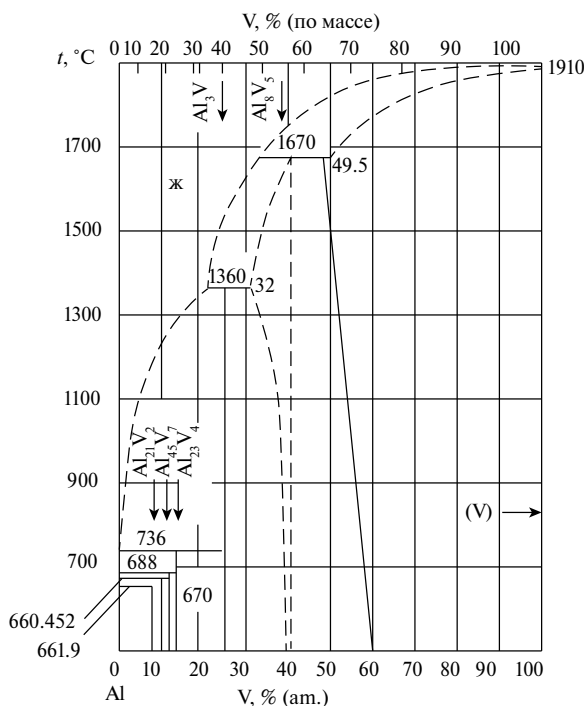


Рис. 1. Диаграмма состояния Al – V [10].

Фазами равновесия согласно [10] являются:

1) твердые растворы с ГЦК (Al) и ОЦК (V), первые с очень узким диапазоном гомогенности (от 0 до 0.3 ат.% V), последние с широким диапазоном (от 50 до 100 ат.% V);

2) богатые Al соединения, включая сложный кубический интерметаллид $Al_{21}V_2$ (в литературе также иногда обозначаемый как $Al_{11}V$ или $A_{10}V$), моноклинный $Al_{45}V_7$ (также обозначаемый Al_7V) и гексагональный $Al_{23}V_4$ (также обозначаемый Al_6V) и Al_3V со структурой D022; 1;

3) Al_8V_5 с кубической структурой, которая, как считается, имеет некоторый диапазон гомогенности при высокой температуре. На основании данных параметров решетки растворимость V в (Al) при 620°C составляет около 0.2 ат.%. Взяли за основу максимум парамагнитной восприимчивости, чтобы оценить, что максимальная растворимость V в (Al) составляет 0.3 ат.%.

Практическое значение для исследования имеет участок диаграммы Al-V в пределах содержания ванадия от 0 до 0.3% (рис. 2) [10]. Данный диапазон был выбран в виду предельных содержаний ванадия при выпуске жидкого алюминия из электролизеров в АО «КЭЗ».

В системе, изображенной на рис. 2 [10], образуются следующие соединения при перитектических реакциях и при соответствующих температурах: $Al_{21}V_2$ при 670°C, $Al_{45}V_7$ при 688°C, $Al_{23}V_4$ при 736°C, Al_3V при 1360°C, и Al_9V_5 при 1670°C. Также отмечается, что при температуре 661,9°C происходит перитектическая реакция:



Растворимость V в Al при различных температурах составляет [10]:

- 0.91% при 735°C;
- 0.2% при 660°C;
- 0.11% при 500°C.

Растворимость Al в V при различных температурах составляет [10]:

- 50.5% при 1670°C;
- 53,5% при 980°C;
- 44% при 900°C.

Кроме того, растворимость Al в V при температуре 1000°C равна 45%.

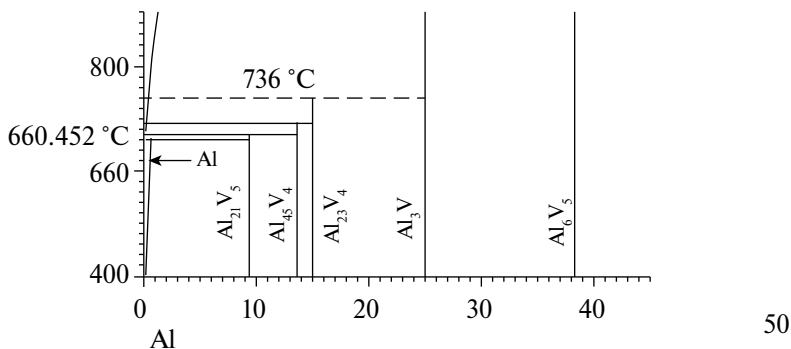


Рис. 2. Перитектические превращения ванадия (диапазон температур 400 – 1080 °C) [10].

Согласно представленным данным, в промышленных условиях АО «КЭЗ» основным соединением Al и V является Al_3V с растворимостью ванадия до 0.2%.

Согласно исследованию [8], диффузия способствует процессу растворения V в расплаве Al. Кинетика данного процесса значительно ниже, чем у металлов из группы железа. Работы [18, 10], содержат данные о константе кинетики растворения интерметаллидов V при температуре 750°C в зависимости от ω , именно 6.61–36.8 (рад/с.а), применялся метод вращающегося диска:

$$K_p = (5.2 + 0.1) \cdot 10^{-5} \cdot \omega^{0.54} \quad (2)$$

В соответствии с [8] скорость растворения при значении температуры 900°C составит $K_p \cdot 10^{-4} = 0.65$ г/(см²·с), учитывая концентрацию ванадия в расплаве алюминия после растворения 0.4V.

Также исходя из работ [8–10], можно сделать вывод о зависимости следующих уравнений при температурном диапазоне эквивалентном 700–950°C:

$$D = (2.184) \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-45.64/RT) \quad (3)$$

$$D = 0.44 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-7.7/RT) \quad (4)$$

В работе [16] представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы Al–B (рис. 3), из представленных данных можно заключить о наличии образования наиболее стабильных соединений: AlB_2 и AlB_{12} .

В температурном диапазоне 927–1400°C происходит фазовый переход в результате перитектической реакции из AlB_2 в AlB_{12} . Соединение AlB_2 образуется при крайне низком содержании бора в системе.

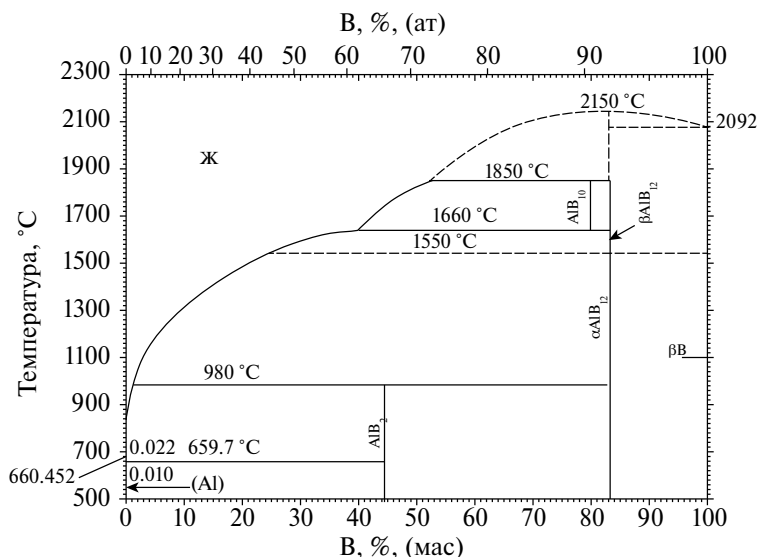


Рис. 3. Диаграмма состояния Al – B [16].

Исходя из представленных данных, можно сделать вывод, что в промышленных условиях АО «КЭЗ» основным соединением является AlB_2 .

В работе [17] описано взаимодействие V с B. Согласно рис. 4 в системе V – B образуется шесть различных боридов ванадия: V_3B_2 , VB, V_5B_6 , V_3B_4 , V_2B_4 , VB_2 .

Важно отметить, что бориды ванадия имеют очень высокую температуру плавления, которая значительно превышает температуры, используемые в процессе электролиза алюминия и последующей обработке расплавов.

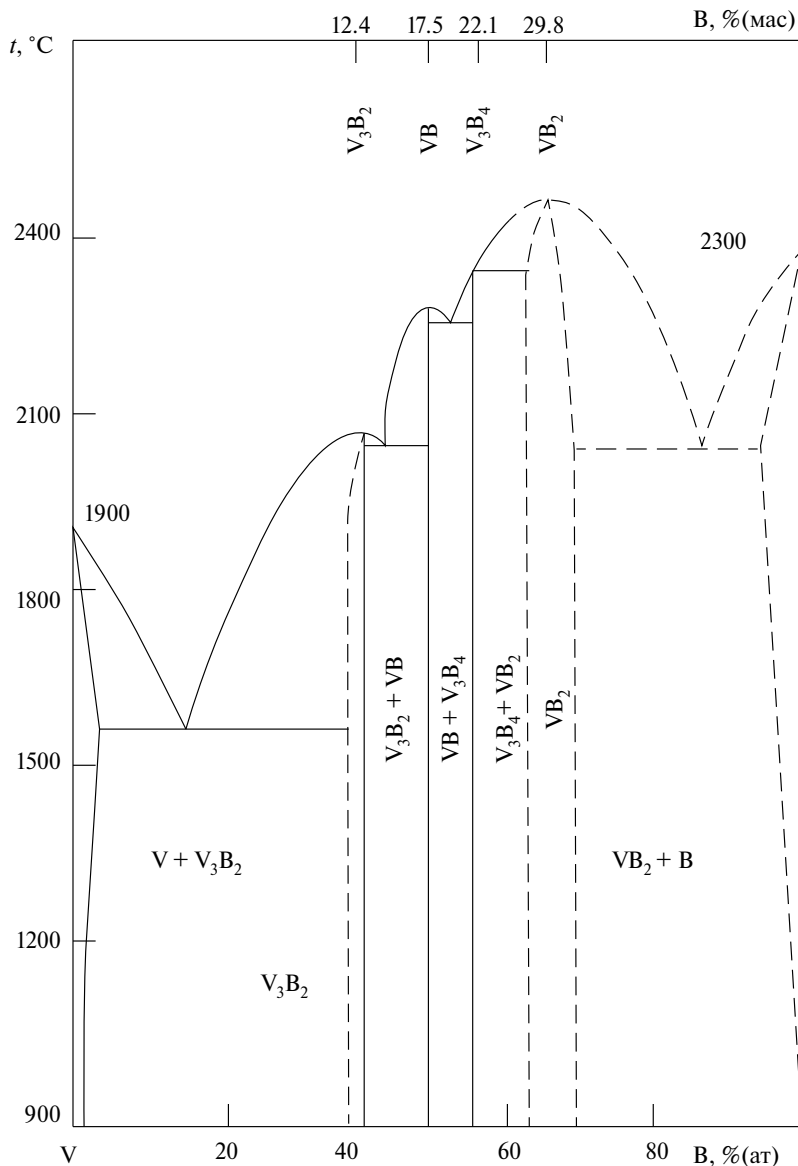


Рис. 4. Диаграмма состояния V – B [17].

Из работ [1–17] известно, что протекание химических реакций в системе Al-V-B имеет сложный характер. Термодинамически устойчивыми при рабочих температурах процесса электролиза и разливки алюминия 950–650°C является соединение VB_2 .

Авторами работ [13–15] установлено, что кинетика химических реакций с образованием соединений VB_2 при рафинировании лигатурами на основе Al-B характеризуется низкой скоростью по причине образования нерастворимого кольца продуктов реакции, состоящего из диборида ванадия (VB_2). Толщина данного кольца увеличивается с 1 до 20 мкм по мере увеличения выдержки расплава до 720 минут.

Дополнительные EDX-исследования авторов работ [13–15] позволили установить, что в частицах боридного кольца присутствуют V, B и Al что указывает на образование твердого раствора или смешанных боридов (AlB_2 , VB_2). Из анализа EDX не удалось окончательно установить, образовывали ли боридные оболочки какой-либо твердый раствор или представляли собой физические кластеры с Al, AlB_2 и AlB_{12} в алюминиевой матрице [1–16].

Существуют различные мнения относительно твердого раствора и стабильности смешанных боридов. В отдельных работах [1–16] указывается, что V-бориды (VB , VB_2) являются чистыми боридами, которые обладают ограниченной растворимостью в других элементах, таких как Al и Al-бориды.

Также ранее в литературном обзоре уже отмечалось, что авторами работ [1–17] был проведен точечный анализ черной фазы внутри V-боридов также с использованием EDX для определения ее химического состава. Анализ EDX выявил, что черная фаза представляет собой частицы Al-B (AlB_{12}), как показано на рисунках выше. Черная фаза показала частично растворенные частицы AlB_{12} внутри оболочки из V-борида в алюминиевой матрице. Частицы AlB_{12} были добавлены в расплавленный алюминий в качестве источника бора для образования боридов ванадия.

На основании теоретических исследований можно заключить, что основной стабильной фазой в расплаве алюминия с ванадием при добавлении бора будет являться VB_2 .

Таким образом, при рафинировании расплава алюминия-сырца борной кислотой, для производственных условий АО «КЭЗ» с температурой в пределах 650–950°C и давлением в пределах 102.39 кПа борная кислота (H_3BO_3) претерпевает превращение в оксид бора (B_2O_3), который в свою очередь взаимодействует с расплавом алюминия и далее с соединениями ванадия по следующим формулам:



В работе был проведен термодинамический анализ процесса обработки первичного алюминия борной кислотой по методике, изложенной в работе [18]. Для расчетов использовалось программное обеспечение HSC Chemistry 9.0 компании Outokumpu Technology [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет термодинамических параметров проводился для соединений AlB_2 и VB_2 . В табл. 1 и рис. 5 приведены расчетные значения $C_{p,T}$, ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T .

Таблица 1. Расчетные значения $C_{p,T}$, ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T для соединений AlB_2 и VB_2

Соединение	Параметр	Диапазон расчетных температур, °C (при давлении 102.39 кПа)						
		650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
AlB_2	$C_{p,T}$	75.764	77.363	78.938	80.494	82.033	83.560	85.075
	ΔH_T	23.587	27.416	31.323	35.309	39.372	43.512	47.728
	S_T	103.132	107.171	111.086	114.889	118.590	122.196	125.715
	ΔG_T	-71.619	-76.877	-82.334	-87.984	-93.821	-99.841	-106.039
VB_2	$C_{p,T}$	79.019	80.232	81.361	82.409	83.381	84.277	85.524
	ΔH_T	-161.700	-157.719	-153.678	-149.584	-145.439	-141.247	-137.004
	S_T	102.968	107.168	111.216	115.123	118.898	122.549	126.090
	ΔG_T	-256.755	-262.009	-267.469	-273.128	-278.979	-285.016	-291.232

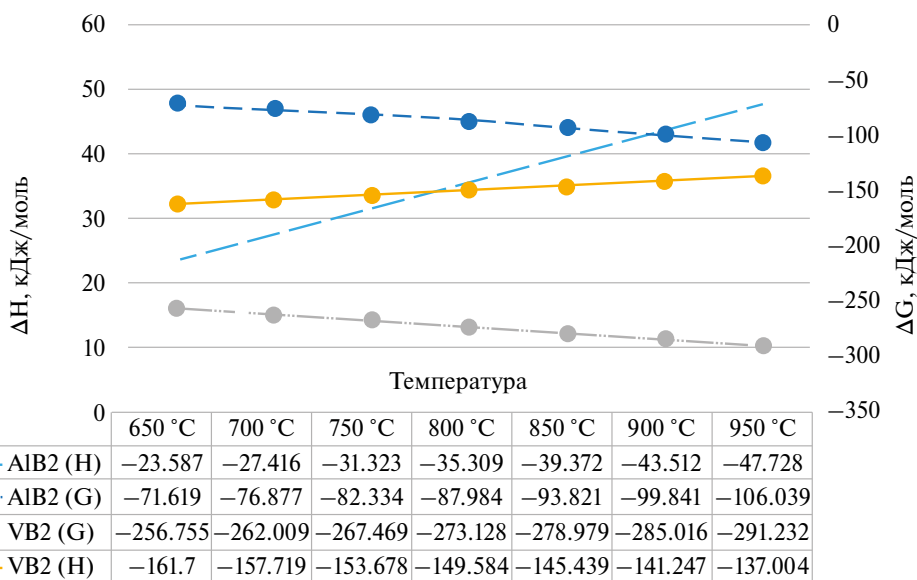


Рис. 5. Зависимость изменения энергии Гиббса и энтальпии от температуры для VB_2 и AlB_2 .

При температурах 650–950°C и атмосферном давлении изменение энергии Гиббса для соединений VB_2 составляет –256.755 и –291.232 кДж/моль, и AlB_2 составляет –71.619 и –106.039 кДж/моль соответственно. Изменение энтальпии является величиной отрицательной для реакций диборида ванадия соответственно образование данного соединения носит экзотермический характер, образование диборида алюминия напротив носит эндотермический характер по причине положительной энтальпии.

Также в работе был проведен расчет термодинамических параметров химической реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$. В табл. 2 и рис. 6 приведены расчетные значения ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T , $\log K_p$.

Анализ термодинамических параметров подтверждает, что при атмосферном давлении и температурах от 650 до 950°C реакция $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ протекает с образованием диборида ванадия (VB_2) изменение энергии Гиббса составляет –184.354 и –188.676 кДж/моль соответственно. Увеличение энергии Гиббса с ростом темпе-

Таблица 2. Расчетные значения ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T , $\log K_p$ для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$

Реакция	Параметр	Диапазон расчетных температур, °C (при давлении 102.39 кПа)						
		650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
$AlB_2 + V = VB_2 + Al$	ΔH_T	–163.214	–173.692	–173.476	–173.302	–173.176	–173.102	–173.076
	S_T	22.900	11.668	11.885	12.051	12.166	12.232	12.253
	ΔG_T	–184.354	–185.047	–185.637	–186.235	–186.841	–187.451	–188.063
	$\log K_p$	10.432	9.933	9.478	9.066	8.690	8.347	8.032

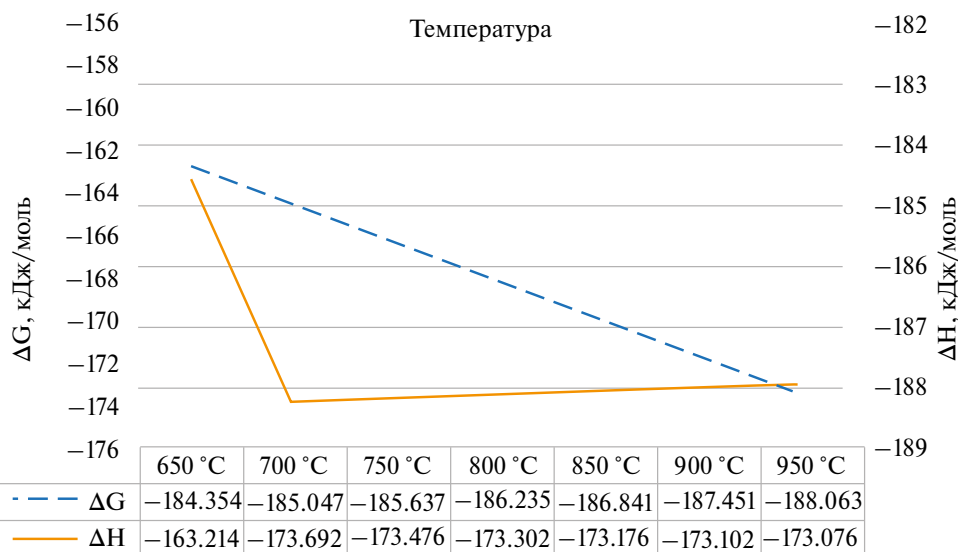


Рис. 6. Зависимость изменения энергии Гиббса и энтальпии от температуры для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

ратуры свидетельствует о повышении устойчивого характера протекания химических реакций. Изменение энтальпии в целом является величиной отрицательной соответственно образованию данных соединений носит экзотермический характер. Можно сделать вывод о термодинамически выгодном характере протекания химической реакции.

Далее в работе был проведен термодинамический анализ для условий погружения флюса в расплав на глубину 0.5; 1; 1.5; 2 м.

В табл. 3 и рис. 7 приведены расчетные значения энергии Гиббса для соединений VB_2 и AlB_2 .

При температуре 650°C и давлениях 102.39 кПа (на поверхности расплава) и 148.99 кПа (при вводе флюса на глубину 2 м) изменение энергии Гиббса для образования соединения VB_2 составляет -256.755 и -1455.3 кДж/моль соответственно. Для соединения AlB_2 при таких условиях изменение энергии Гиббса равно -71.619 и -936.06 кДж/моль. для начальной температуры, и -291.232 и -1511.17 кДж/моль для температуры 950°C , соответственно для VB_2 . Для соединения AlB_2 изменение энергии Гиббса составляет -106.039 и -973.54 кДж/моль.

Далее в работе были проведены аналогичные термодинамические расчеты по изменению изобарно-изотермического потенциала системы для химической реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

В табл. 4 и рис. 8 приведены расчетные значения энергии Гиббса для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

При температуре 650°C (рис. 9 и 10) для давлений 102.39 кПа (на поверхности расплава) и 148.99 кПа (на глубине погружения флюса 2 м) изменение энергии Гиббса для химической реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ составляет -184.35 и -1080.03 кДж/моль соответственно. Для температуры 950°C эти значения составляют -188.06 и -1173.54 кДж/моль.

Таблица 3. Значения энергии Гиббса для соединений AlB_2 и VB_2 на глубине 0.5; 1; 1.5; 2 м

Соединение	Глубина погружения флюса в расплав, м	Диапазон расчетных температур, $^\circ\text{C}$						
		650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
AlB_2	0.5	-197.56	-202.81	-208.27	-213.92	-219.76	-225.78	-231.98
	1.0	-443.73	-448.99	-454.42	-459.14	-465.45	-472.77	-479.51
	1.5	-688.84	-694.05	-700.67	-706.41	-714.63	-720.70	-727.58
	2.0	-936.06	-941.27	-947.71	-953.11	-960.61	-966.71	-973.54
VB_2	0.5	-307.17	-312.42	-317.88	-323.54	-329.39	-335.43	-341.64
	1.0	-689.91	-694.82	-700.28	-706.13	-713.28	-719.41	-726.74
	1.5	-1070.94	-1076.01	-1083.34	-1091.45	-1100.63	-1107.26	-1118.38
	2.0	-1455.38	-1461.57	-1468.48	-1475.58	-1485.12	-1491.89	-1511.17

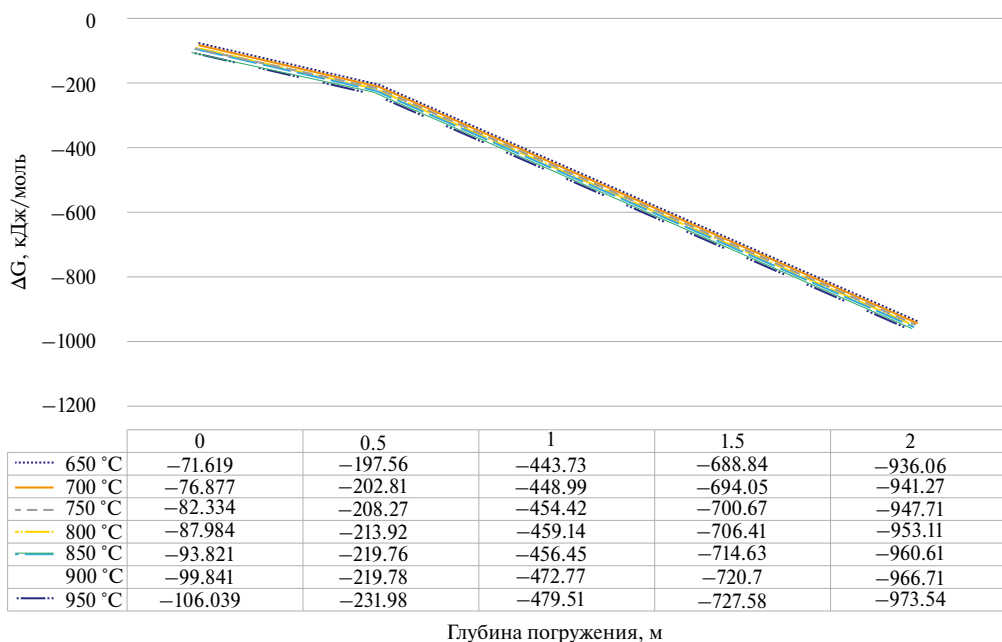


Рис. 7. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры и глубины погружения флюса на основе бора в расплав алюминия для соединений VB_2 и AlB_2 .

Таблица 4. Значения энергии Гиббса для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ на глубине 0.5; 1; 1,5; 2 м

Реакция	Глубина погружения флюса в расплав, м	Диапазон расчетных температур, °C						
		650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
$AlB_2 + V = VB_2 + Al$	0	-184.35	-185.05	-185.64	-186.24	-186.84	-187.45	-188.06
	0.5	-276.08	-278.13	-279.25	-279.90	-280.55	-281.12	-282.55
	1.0	-511.98	-515.85	-520.12	-526.85	-533.35	-540.22	-545.23
	1.5	-794.79	-799.56	-810.45	-830.61	-850.46	-856.12	-860.46
	2.0	-1080.03	-1100.24	-1122.12	-1135.16	-1145.25	-1148.22	-1173.54

Это важное наблюдение показывает, что при увеличении давления при постоянной температуре значение разницы изменений изобарно-изотермического потенциала уменьшается, особенно заметно при повышенных температурах. С другой стороны, при уменьшении температуры при постоянном давлении значение разности

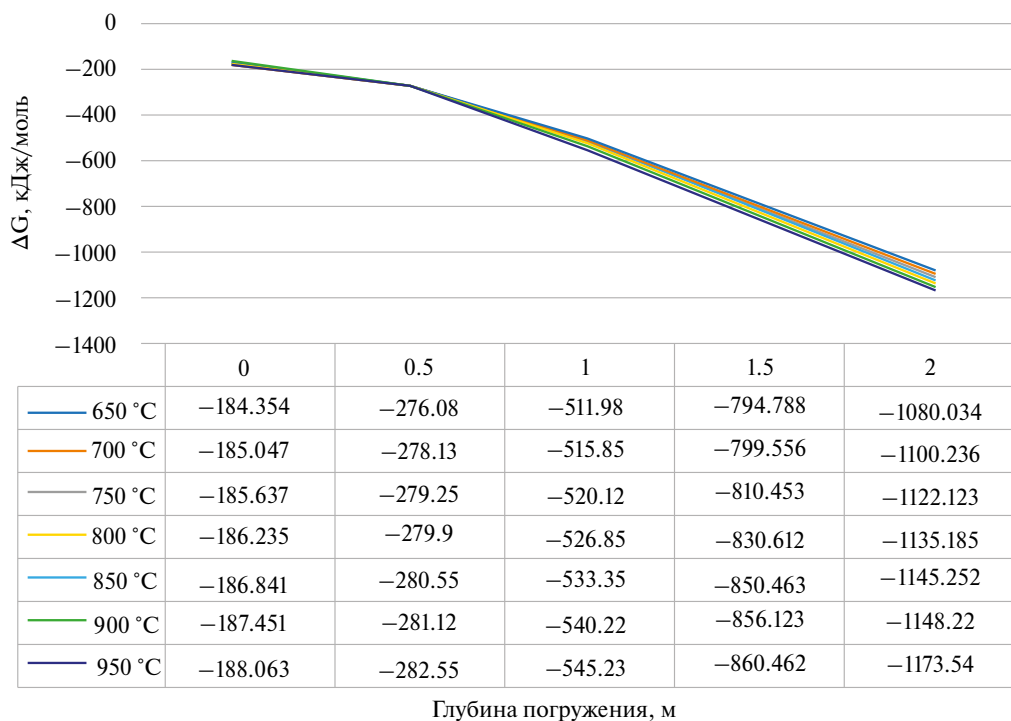


Рис. 8. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры и глубины погружения флюса на основе бора в расплав алюминия для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

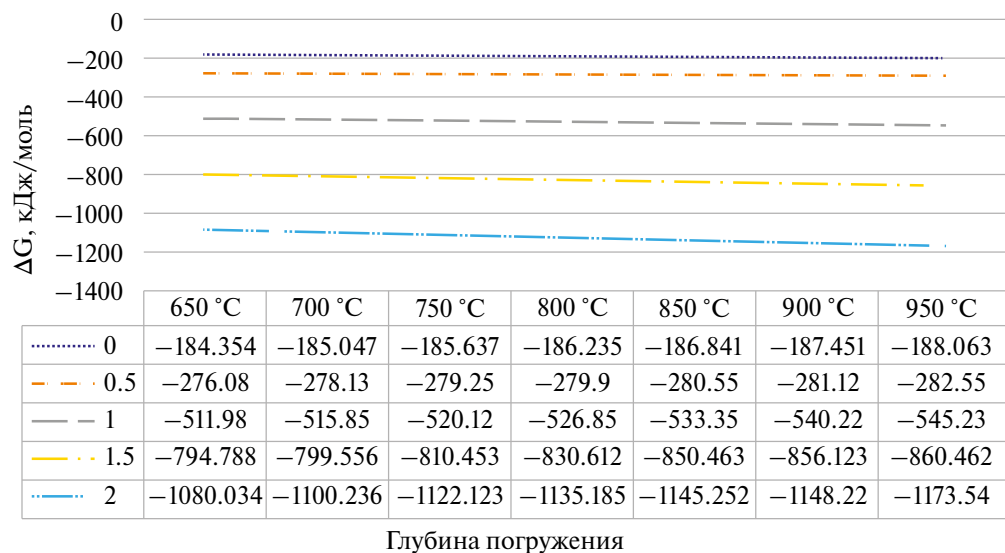


Рис. 9. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры и глубины погружения флюса на основе бора в расплав алюминия для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

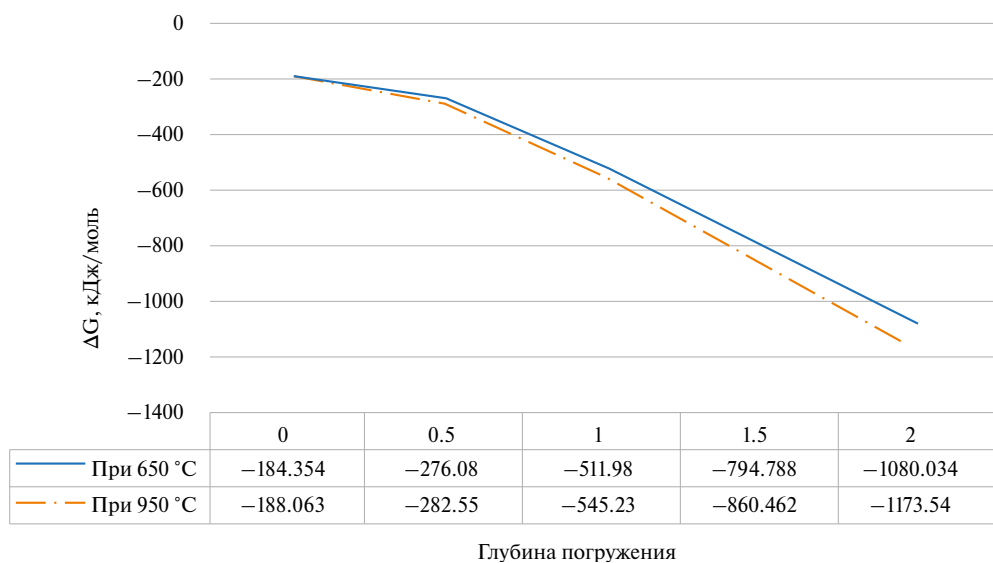


Рис. 10. Зависимость изменения энергии Гиббса от глубины погружения навески флюса на основе бора в расплав алюминия при температуре 650 °С и 950 °С (крайние точки диапазона рабочей температуры) для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

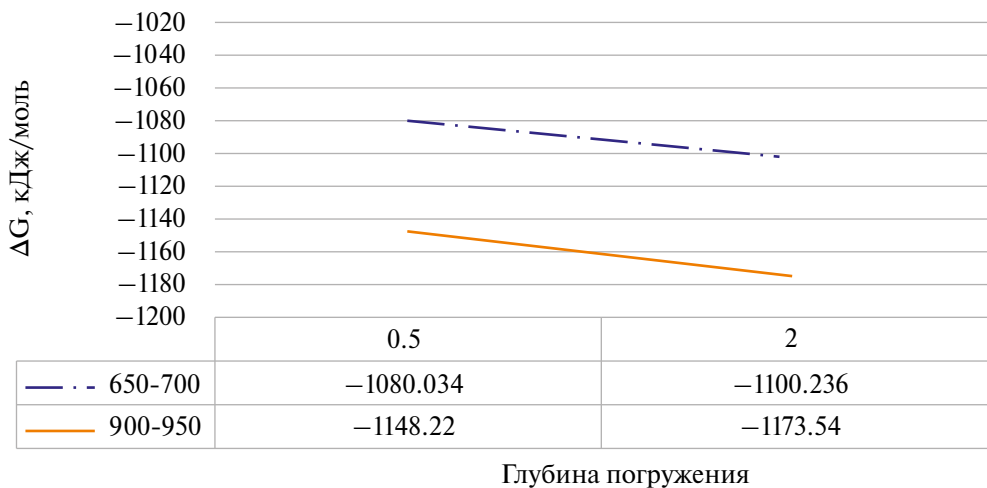


Рис. 11. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции от глубины погружения навески.

сти изменений энергии Гиббса также снижается, и эта тенденция более заметна при увеличении давления в системе.

При температуре 650 °С (рис. 9 и 10) для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ разность изменений энергии Гиббса при повышении давления в системе с 102.39 кПа до 114.04 кПа составляет -91.726 кДж/моль, с 114.04 кПа до 125.69 кПа

–235.9 кДж/моль, с 125.69 кПа до 137.29 кПа –282.808 кДж/моль, а с 137.29 кПа до 148.99 кПа –285.246 кДж/моль. При температуре 950°C эти значения изменений энергии Гиббса составляют –94.487 кДж/моль, –262.68 кДж/моль, –315.232 кДж/моль и –313.078 кДж/моль соответственно.

Это наблюдение подчеркивает, что химические реакции взаимодействия первичного алюминия и примесей, в том числе ванадия с бором с образованием интерметаллидов, могут протекать в определенном направлении в рассмотренном диапазоне температур и давлений (рис. 11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамический анализ в HSC Chemistry 9.0. систем Al-V, Al-B, V-B в диапазоне температур 650–950°C и давлений с 102.39 кПа до 148.99 кПа показал, что значения энергии Гиббса (ΔGT) во всем диапазоне рабочих температур процесса электролиза и литья первичного алюминия для VB2 значительно ниже, чем AlB2, следовательно, они будут образовываться преимущественно в данном температурном диапазоне. Порядок стабильности также предполагает, что ванадий может быть легко удален из расплавов алюминия путем добавления бора.

Работа выполнена в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования РК в рамках конкурса «Жас Галым» по проекту ИРН AP19175493 «Разработка технологии рафинирования первичного алюминия фильтрами с активной поверхностью».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Шапов, В.С. Разумкин, В.Г. Кокоулин, Е.В. Низовцев, В.Г. Иванов, Л.П. Трифоненков, В.М. Никитин. Способ очистки алюминия и его сплавов от примесей тяжелых металлов. Пат. RU 2084548 С1 РФ. № 94 94038553; заявл. 12.10.1994; опубл. 20.07.1997.
2. Горланов Е.С., Батраченко А.А., Смаилов Б.С.-А., Морозов А.Ю. Роль ванадия в расплавах алюминиевых электролизеров // *Металлург*. 2019. **62**. С. 1048–1052.
3. Горланов Е.С., Батраченко А.А., Смаилов Б.С.-А., Скворцов А.П. Испытания обожженных анодов с повышенным содержанием ванадия // *Металлург*. 2018. **62**. С. 62–69.
4. Горланов Е.С. Легирование катодов алюминиевых электролизеров методом низкотемпературного синтеза диборида титана. Дисс. на соис. уч. ст. д-р техн. наук. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2020.
5. Ибрагимов А.Т., Пак Р.В. *Электрометаллургия алюминия*. Казахстанский электролизный завод. Павлодар: Дом печати, 2009.
6. Троицкий И.А., Железнов В.А. *Металлургия алюминия*. М.: Metallurgy, 1984.
7. Банчила С.Н., Филиппов Л.П. Изучение электропроводности металлов // *Теплофизика высоких температур*. 1973. **11**. С. 668–671.
8. Фомин Н.Е., Ивлев В.И., Юдин В.А. Влияние примесей на электросопротивление меди и алюминия // *Вестник Мордовского университета*. 2014. **24**. С. 50–57.
9. Мирзоев Ф.М. Теплофизические свойства алюминия различной степени чистоты и сплавов системы А–Si. Дисс. на соис. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Душанбе: Тадж. техн. ун-т им. академика М.С. Осими, 2019.

10. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Т. 1 / М.: Машиностроение, 1996.
11. ТУ на кокс ТОО «УПНК-ПВ» СТ-ТОО 131240008552-009-2015.
12. ТИ – КЭЗ–017–2009 «Производство мелкой чушки». Павлодар: АО «КЭЗ», 2009.
13. Khaliq A., Rhamdhani M.A., Brooks G.A., John F., Grandfield J.F. Removal of vanadium from molten aluminum. P. I. Analysis of VB_2 formation // Metallurgical and Materials Transactions B. 2014. **45**. P. 752–768.
14. Khaliq A., Brooks G., John F., Rhamdhani M.A. Removal of vanadium from molten aluminum. P. II. Kinetic analysis and mechanism of VB_2 formation // Metallurgical and Materials Transactions B. 2013. **45**. P. 769–783.
15. Khaliq A., Rhamdhani M. A., Brooks G. A., Grandfield J. F. Removal of vanadium from molten aluminum. P. III. Analysis of industrial boron treatment practice // Metallurgical and Materials Transactions B. 2014. **45**. P. 784–794.
16. Червякова К. Ю. Исследование и разработка технологии получения слитков и листов боралюминия повышенной прочности : автореф. дисс. на соис. уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2019.
17. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1986.
18. Слетова Н.В., Чайкин В.А. Технология рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов с применением экологически чистых препаратов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок: монография. М.: МГОУ, 2013.
19. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.

THERMODYNAMIC MODELING OF THE PROCESSES OF PURIFICATION OF PRIMARY ALUMINUM FROM VANADIUM IMPURITIES

**A. B. Kuandykov^a, P. O. Bykov^a, V. A. Chaikin^b, M. M. Suyundikov^a,
A. K. Zhunusov^a, V. A. Salina^{c, d}, N. K. Kulumbaev^a**

^a*Toraighyrov University, Pavlodar, Kazakhstan*

^b*Smolensk Regional Branch of the Russian Foundry Association, Safonovo, Russia*

^c*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

^d*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

**E-mail: azeka200892@mail.ru*

This article discusses the interaction of chemical elements in the three-component Al-V-B system. Vanadium reduces electrical conductivity in primary aluminum, which requires its reduction during aluminum electrolysis to values less than 0.02%. In order to reduce the concentration of vanadium impurities, thermodynamic calculations were carried out for the reactions of separation of the metallic phase of aluminum and impurities of vanadium intermetallic compounds through the use of a boron-containing flux. The calculation of thermodynamic parameters was carried out in HSC Chemistry 9.0. for AlB_2 and VB_2 compounds, the chemical reaction $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ within the operating temperatures of electrolysis and casting of primary aluminum of 650–950°C and the conditions of immersion of boron-containing flux into the melt to a ladle depth of 0.5, 1.0, 1.5 and 2 m, i.e. within the pressure range of 102.39–148.99 kPa. Thermodynamic analysis showed that the Gibbs energy (ΔG_p) values in the entire range of operating temperatures of the electrolysis and casting of primary aluminum for VB_2 are significantly lower than AlB_2 ,

therefore, they will be formed predominantly in this temperature range. The order of stability also suggests that vanadium can be easily removed from aluminum melts by adding boron. The results obtained allow us to conclude that chemical reactions of primary aluminum purification from vanadium impurities can occur due to boron additives.

Keywords: aluminum, vanadium, thermodynamic modeling, flux, boric acid, refining.

REFERENCES

1. V.I. Shpakov, V.S. Razumkin, V.G. Kokoulin, Ye.V. Nizovtsev, V.G. Ivanov, L.P. Trifonenkov, V.M. Nikitin. Sposob ochkistki alyuminiya i yego splavov ot primesey tyazhelykh metallov [Method for cleaning aluminum and its alloys from heavy metal impurities]. Patent. RU 2084548 C1 RF. No. 94 94038553; declared 12.10.1994; published 20.07.1997. [In Russian]
2. Gorlanov Ye.S., Batrachenko A.A., Smailov B.S.-A., Morozov A.YU. Rol' vanadiya v rasplavakh alyuminiyevykh elektrolizerov [The role of vanadium in melts of aluminum electrolyzers] // Metallurg. 2019. **62**. P. 1048–1052. [In Russian].
3. Gorlanov Ye.S., Batrachenko A.A., Smailov B.S.-A., Skvortsov A.P. Ispytaniya obozhzhennykh anodov s povyshennym sodержaniyem vanadiya [Testing of baked anodes with increased vanadium content] // Metallurg. 2018. **62**. P. 62–69. [In Russian].
4. Gorlanov Ye.S. Legirovaniye katodov alyuminiyevykh elektrolizerov metodom nizkotemperaturnogo sinteza diborida titana [Alloying of aluminum electrolyzer cathodes by low-temperature synthesis of titanium diboride]. Dissertation for the degree of Doctor of Engineering Sciences. St. Petersburg: St. Petersburg State University, 2020. [In Russian].
5. Ibragimov A.T., Pak R.V. Elektrometallurgiya alyuminiya. Kazakhstanskiy elektroliznyy zavod [Electrometallurgy of aluminum. Kazakhstan Electrolysis Plant]. Pavlodar: Dom pechati, 2009. [In Russian].
6. Troitskiy I.A., Zheleznov V.A. Metallurgiya alyuminiya [Metallurgy of aluminum]. M.: Metallurgiya, 1984. [In Russian].
7. Banchila S.N., Filippov L.P. Izucheniye elektroprovodnosti metallov [Study of electrical conductivity of metals] // Teplofizika vysokikh temperatur. 1973. **11**. P. 668–671. [In Russian].
8. Fomin N.Ye., Ivlev V.I., Yudin V.A. Vliyaniye primesey na elektrosoprotivleniye medi i alyuminiya [Effect of impurities on the electrical resistance of copper and aluminum] // Vestnik Mordovskogo universiteta. 2014. **24**. P. 50–57. [In Russian].
9. Mirzoyev F.M. Teplofizicheskiye svoystva alyuminiya razlichnoy stepeni chistoty i splavov sistemy A–Si [Thermophysical properties of aluminum of varying degrees of purity and alloys of the A–Si system]. Dissertation for the degree of Cand. Sci. (Phys. and Mathematics). Dushanbe: Taj. Tech. University named after Academician M.S. Osimi, 2019. [In Russian].
10. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: spravochnik [State diagrams of double metal systems: reference book]. Vol. 3. M.: Mashinostroyeniye, 1996. [In Russian].
11. Specifications for coke LLP “UPNK-PV” ST-TOO 131240008552-009-2015. [In Russian].
12. TI – KEZ–017–2009 «Proizvodstvo melkoy chushki». Pavlodar: AO «KEZ», 2009. [In Russian].
13. Khaliq A., Rhamdhani M.A., Brooks G.A., John F., Grandfield J.F. Removal of vanadium from molten aluminum. P. I. Analysis of VB_2 formation // Metallurgical and Materials Transactions B. 2014. **45**. P. 752–768.
14. Khaliq A., Brooks G., John F., Rhamdhani M.A. Removal of vanadium from molten aluminum. P. II. Kinetic analysis and mechanism of VB_2 formation // Metallurgical and Materials Transactions B. 2013. **45**. 769–783.

15. Khaliq A., Rhamdhani M. A., Brooks G. A., Grandfield J. F. Removal of vanadium from molten aluminum. P. III. Analysis of industrial boron treatment practice // Metallurgical and Materials Transactions B. 2014. **45**. P. 784–794.
16. Chervyakova K. YU. Issledovaniye i razrabotka tekhnologii polucheniya slitkov i listov boralyuminiya povyshennoy prochnosti [Research and development of technology for producing ingots and sheets of high-strength boron-aluminum]. Abstract of a dissertation for the degree of candidate of technical sciences. M.: MISiS, 2019. [In Russian].
17. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. Borsoderzhashchiye stali i splavy [Boron-containing steels and alloys]. M.: Metallurgiya, 1986. [In Russian].
18. Sletova N.V., Chaykin V.A. Tekhnologiya rafinirovaniya i modifitsirovaniya alyuminiyevykh splavov s primeneniye ekologicheskikh chistykh preparatov, obespechivayushchikh stabil'nyye pokazateli kachestva otlivok [Technology of refining and modifying aluminum alloys using environmentally friendly pure preparations providing stable quality indicators of castings]: monograph. M.: MGOU, 2013. [In Russian].
19. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database / A. Roine. — Pori: Outokumpu research OY, 2002.