УДК 669.712

ЯВЛЕНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ В ЛАБИЛЬНУЮ ОБЛАСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

В.Н.БРИЧКИН, *д-р техн. наук*, *профессор*, *kafmetall@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», *Санкт-Петербург*, *Россия*
А.КРАСЛАВСКИЙ, *профессор*, *andrzej.kraslawski@lut.fi*
Лаппеенрантский технологический университет, *Финляндия*

В статье теоретически обоснованы требования к активации синтетического гиббсита для обеспечения максимальной растворимости активированного продукта. Представлены методические основы термоактивации гиббсита и оценки ее эффективности по показателям разложения алюминатных растворов. Показано, что для получения высокопересыщенных алюминатных растворов активация должна обеспечивать получение реагента с высокоразвитой поверхностью и неидентичного структуре осаждаемого гиббсита. В результате высокоградиентной термоактивации синтетического гиббсита установлено образование продукта преимущественно аморфной структуры с удельной поверхностью до 256 $м^2/г$ и сохраняющего начальную крупность частиц. Продукты активации были исследованы с использованием современных методов физико-химического анализа. Результаты экспериментальных исследований подтвердили возможность растворения активированного продукта в алюминатных растворах метастабильного состава и их самопроизвольное разложение с образованием гидроксида алюминия высокой дисперсности. Показано, что существенное отличие в кинетике и показателях декомпозиции растворов связано с использованием затравочного материала различного гранулометрического состава, что обеспечивает развитие конкурирующих механизмов перекристаллизации затравки, гомогенного и гетерогенного зародышеобразования.

***Ключевые слова*:** гиббсит, затравка, термоактивация, алюминатные растворы, пересыщение, механизм зародышеобразования, массовая кристаллизация.

Получение тонкодисперсных материалов путем химического осаждения является хорошо известным и широко применяемым способом. В значительном количестве случаев он основан на создании высоких пересыщений за счет нейтрализации растворов, образования малорастворимых соединений, кристаллизации солей в режиме высоких температурных градиентов и ряде других приемов [10]. В последнее время значительно увеличился спрос на оксид и гидроксид алюминия высокой дисперсности в связи с широким применением этих продуктов в производстве катализаторов, высокотемпературной керамики, антипиренов, абразивов, красителей, сорбентов и других изделий. Применительно к современной технологии производства глинозема наиболее очевидным является подход, связанный с нейтрализацией щелочных алюминатных растворов углекислым газом, вызывающей их гидролиз и осаждение дисперсного гидроксида алюминия [1, 7, 11]. Понятно, что масштабное использование этого технологического приема ограничено возможностями утилизации или повторного использования содовых растворов, которые технически проработаны только в рамках спекательных способов производства глинозема. Так как мировое производство глинозема базируется на переработке высококачественного бокситового сырья способом Байера, то представляет интерес возможность осаждения тонкодисперсного гидроксида алюминия при декомпозиции алюминатных растворов, что не вносит заметных изменений в существующую технологию. Фундаментальная основа такого решения заключается в создании условий для самопроизвольного зародышеобразования в условиях высоких пересыщений алюминатного раствора, а также нарушении условий для послойного роста кристаллического осадка [2, 4, 6, 12, 13].

Как известно, все пересыщенные растворы по термодинамической способности к образованию устойчивого кристаллического зародыша разделяются на лабильную и метастабильную области. В первом случае центры кристаллизации возникают самопроизвольно, и их количество в заметной степени определяет свойства конечного продукта. При этом известное кинетическое описание скорости зародышеобразования имеет лишь качественное соответствие реальному процессу. Согласно теории Гиббса – Фольмера [9] скорость образования зародышей определяется уравнением

$$I = Ke^{-\frac{k\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^3 \ln^2 \frac{C}{C_н}}}, \qquad (1)$$

где $I = (dn/d\tau)(V_к)^{-1}$, n – число зародышей; $V_к$ – общий объем кристаллообразующей среды; τ – время; σ – поверхностное натяжение; ρ – плотность кристаллической фазы; M – молекулярный вес; T – температура кристаллообразующей среды; C, $C_н$ – соответственно концентрации пересыщенного и равновесного раствора по кристаллизующемуся компоненту; R – универсальная газовая постоянная; K – константа скорости процесса; k – коэффициент пропорциональности.

В то же время это уравнение позволяет установить определяющее влияние поверхностного натяжения и относительного пресыщения системы на величину скорости зародышеобразования. При этом обязательным условием самопроизвольного начала такого процесса является создание пресыщения, обеспечивающего выход системы за пределы метастабильной области [9]. С учетом высокой вязкости алюминатных растворов и соответственно метастабильной устойчивости, их перевод в лабильную область представляет значительную задачу, которая в условиях производственного процесса не решается простым снижением температуры, так как в этом случае с ростом пресыщения растет и область метастабильной устойчивости [1]. Возможное решение этой проблемы связано с созданием условий, которые обеспечивают выход системы в лабильную область за счет использования доступных термодинамических и кинетических факторов, определяющих ее состояние и скорость соответствующих процессов.

Поскольку движущей силой процесса растворения является энергия гидратации ионов, изменение энергии Гиббса при химическом растворении идеальной кристаллической фазы макроразмера запишем в следующем виде [5]:

$$\Delta G_{раств} = -RT\ln K_р = \Delta G_{гидр} + \Delta G_{кр} - \Delta G_s, \qquad (2)$$

где $\Delta G_{гидр}$ – энергия Гиббса гидратации ионов (величина отрицательная, так как связана с понижением энергии системы за счет образования в растворе химических связей и ассоциатов); $\Delta G_{кр}$ – изменение энергии Гиббса при разрушении кристаллической решетки (величина положительная, так как связана с разрывом связей в кристаллической решетке и увеличением энергии системы); ΔG_s – изменение энергии Гиббса при возникновении поверхности раздела фаз (величина положительная, так как связана с совершением работы при образовании поверхности и в процессе растворения приводит к понижению энергии системы).

При растворении частиц микроразмера с реальной кристаллической структурой изменение энергии Гиббса согласно уравнению (2) понизится на величину работы, связанной с увеличением энергии на границе раздела фаз согласно уравнению В.Оствальда и энергии образования дефектов:

$$\Delta G^*_{раств} = -RT\ln K^*_р = \Delta G_{раств} - \Delta G_{пов} - \Delta G_{деф}, \qquad (3)$$

где $\Delta G_{пов}$ и $\Delta G_{деф}$ – соответственно изменение энергии Гиббса при образовании частиц микроразмера и образовании дефектов кристаллической решетки (величины положитель-

ные, так как связаны с совершением работы для образования дополнительной поверхности раздела фаз и в ходе деформации кристаллической структуры).

Тогда процесс химического растворения реального кристаллического вещества или активированного каким-либо способом будет отличаться от процесса растворения идеального кристалла макроразмера на величину дополнительного изменения энергии Гиббса [5]:

$$\Delta G_{\text{доп}} = \Delta G^*_{\text{раств}} - \Delta G_{\text{раств}} = -\,\mathrm{RT}\ln(K^*_{\text{р}}/K_{\text{р}}). \quad (4)$$

Для процесса растворения алюминийсодержащей оксидной фазы, например гиббсита, его стехиометрия соответствует уравнению

$$\mathrm{NaOH} + \mathrm{Al(OH)_3} = \mathrm{NaAl(OH)_4}, \quad (5)$$

что позволяет представить константу равновесия (при традиционном пересчете концентрации растворенных веществ на оксиды) и говорить о повышении растворимости алюминийсодержащей фазы в условиях реального процесса. С учетом неизбежного следствия из уравнения (4) ($(K^*_{\text{р}}/K_{\text{р}}) > 1$):

$$K_{\text{с}} = \frac{[\mathrm{Al_2O_3}]}{C_{\mathrm{Na_2O}} - [\mathrm{Al_2O_3}]}, \quad (6)$$

где $K_{\text{с}}$ – концентрационная константа равновесия уравнения (5); $[\mathrm{Al_2O_3}]$ – растворимость твердой фазы в пересчете на оксид алюминия; $C_{\mathrm{Na_2O}}$ – общая концентрация каустической щелочи в растворе.

Следовательно, использование в процессе растворения активированных материалов обеспечивает достижение более высоких значений равновесных концентраций кристаллизующегося компонента, но не позволяет ответить на вопрос о достижении предельных пересыщений с выходом за границу метастабильной устойчивости и начала самопроизвольного процесса кристаллизации. Из теории активации вытекает не только неизбежное повышение равновесных концентраций алюминатных растворов, но и интенсификация процесса растворения вследствие уменьшения энергии активации на величину $\Delta E_{\text{доп}}$ и соответствующего увеличения константы скорости реакции согласно уравнению Аррениуса. Тогда константа скорости реакции, при участии твердой фазы, содержащей дефекты или эквивалентные изменения [5],

$$K^* = K_0 e^{-\left(E_{\text{акт}} - \Delta E_{\text{доп}}\right)/RT} = K_0 e^{-E_{\text{акт}}/RT} e^{\Delta E_{\text{доп}}/RT} = K e^{\Delta E_{\text{доп}}/RT}, \quad (7)$$

где K, K^* – соответственно константа скорости реакции при участии идеальной кристаллической фазы, реального (активированного) материала; K_0 – постоянная уравнения Аррениуса; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации для процесса с участием идеальной кристаллической фазы.

Уравнения (3), (4) и (7) содержат неизвестные величины, определить которые можно только в результате экспериментальных исследований, что позволяет перейти к количественной оценке эффективности активации и ее влияния на показатели химического растворения.

Дополнительная возможность получения пересыщенных растворов связана с переходом системы в термодинамически предпочтительное неравновесное состояние. Такая возможность, согласно второму постулату химической кинетики, определяется кинетической независимостью элементарных стадий взаимодействия и наиболее быстрым достижением состояния с минимумом производства теплоты диссипации [8]. Необходимым условием реализации этого подхода является кинетическое торможение процесса кристаллизации гидроксида алюминия, что позволяет сформулировать требования к продуктам активации с позиций их участия в осаждении $\mathrm{Al(OH)_3}$ по уравнению (5). Согласно теории гетерогенного зародышеобразования изменение энергии Гиббса, связанное с образованием новой фазы на поверхности исходного твердого материала (затравки) [5, 9],

$$\Delta G_{\text{гет.обр}} = \Phi \Delta G_{\max},\ \Delta G_{\text{гет.обр}} = \Phi \Delta G_{\max}\ , \qquad (8)$$

где $\Delta G_{\max}$ – изменение энергии Гиббса при образовании устойчивого кристаллического зародыша по гомогенному механизму; Ф – коэффициент, учитывающий поверхностное натяжение на границе раздела фаз «раствор – кристалл – твердая фаза (затравка)».

Согласно М.Фольмеру, $0 < \Phi < 1$, в условиях полного соответствия структуры затравки осаждаемому соединению $\Phi = 0$, что обеспечивает возможность его кристаллизации при любых пересыщениях в пределах метастабильной области. При структурном несоответствии $\Phi = 1$ и работа образования кристаллического зародыша достигает максимума. Поэтому процесс осаждения возможен только при выходе за пределы метастабильной области. Таким образом, выбор материала и условий его дополнительной подготовки для получения высокопересыщенных алюминатных растворов должен обеспечивать получение активированного реагента с высокоразвитой поверхностью и неидентичного структуре осаждаемого гиббсита.

Для модифицирования кристаллической структуры синтетического гиббсита и увеличения его активности в отношении процесса растворения был выбран метод термической обработки, который предполагает получение оксида алюминия аморфной структуры с высокоразвитой поверхностью. Данный подход известен и применяется в сухом способе производства фтористого алюминия, а также для фторирования оксида алюминия отходящими газами электролизного производства. В основе этих процессов лежит образование метастабильных фаз Al_2O_3 при термическом разложении гидроксида алюминия [1]. Понятно, что высокая скорость нагрева и охлаждения твердой фазы должна способствовать получению продуктов со слабоокристаллизованной структурой. Таким образом, задачи экспериментального исследования включали установление условий активации продукционного гидроксида алюминия в ходе термообработки и определение закономерностей его изотермического взаимодействия с алюминатным раствором.

Получение активированного реагента выполнялось с использованием установки CEFLAR, которая представляет собой высокотемпературный реактор для непрерывной высокоградиентной термической обработки сыпучих материалов [14]. В качестве исходной пробы использовался продукционный гидроксид алюминия, полученный методом декомпозиции в производственных условиях. Далее пробы термоактивированного оксида алюминия были использованы в качестве затравочных материалов для разложения синтетических алюминатных растворов в однотипных условиях ведения процесса. Данный этап работы проводился с использованием реакторов параллельного синтеза Auto-Mate и Autolab компании HEL, которые обеспечивали поддержание требуемых технологических параметров по скорости перемешивания, температуре и количеству растворителя в системе.

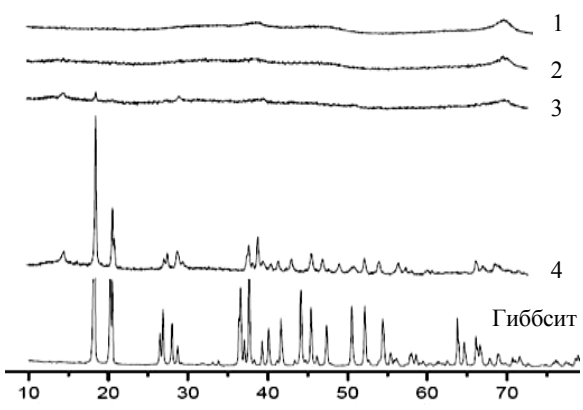


Рис.1. Результаты рентгенодифрактометрического анализа исходного гиббсита и продуктов его активации при средней температуре процесса

1 – 630; 2 – 530; 3 – 435; 4 – 340 °С

Исследование продуктов термоактивации синтетического гиббсита выполнялось с использованием метода рентгеновской дифрактометрии (XRD), дифференциально-термического и термовесового анализа (ТА), тепловой десорбции (BET), а также лазерного микроанализа крупности частиц (PSD). Согласно рентгеновской дифрактометрии (рис.1), все активированные образцы содер-

жат аморфную фазу, доля которой растет с повышением средней температуры термообработки от 340 до 630 °С. При пониженных температурах фиксируется наличие частично дегидратированного гиббсита, а при повышенных – отмечается начало формирования новой кристаллической фазы γ-Al_2O_3. Эти выводы в значительной степени подтверждаются результатами термического анализа. По результатам лазерного микроанализа существенных изменений крупности материала при термообработке не происходит, а средний диаметр частиц исходного и конечного материала сохраняется на уровне 70 мкм. По данным анализа продуктов методом тепловой десорбции, удельная поверхность исходного гиббсита составляет 1,8 $м^2/г$ и в процессе термообработки возрастает до 256 $м^2/г$ (см. таблицу).

Условия осуществления и показатели декомпозиции алюминатных растворов с использованием затравки термоактивированного гиббсита

Номер опыта	Средняя температура активации гиббсита, °С	Удельная поверхность затравки, $м^2/г$	Концентрация затравки при декомпозиции, г/л	Средний диаметр частиц осадка, мкм	Степень разложения растворов, %
1	340	51	100	3,12	53,18
2	340	51	20	3,77	53,56
3	435	146	100	4,97	52,77
4	530	217	100	5,83	49,95
5	630	256	100	-	51,56

Активность полученных материалов оценивалась по эффективности их влияния на показатели декомпозиции алюминатных растворов [4]. При этом сохранялись параметры процесса, принятые в лабораторной практике: постоянная температура 60 °С; состав и концентрация алюминатных растворов, отвечающие заводским условиям разложения алюминатных растворов; начальная концентрация затравочной фазы в растворе – 100 г/л, постоянство гранулометрического состава затравки в диапазоне –40 +60 мкм. Результаты применения термоактивированных материалов в качестве затравки приведены на рис.2. Ход полученных кинетических кривых устанавливает существенные отличия от стандартного процесса, что проявляется в активном растворении введенной затравки на начальном этапе процесса и высокой скорости его завершения. Таким образом, установлено явление изотермического растворения активированного гиббсита в алюминатно-щелочных растворах метастабильного состава, которое создает условия для интенсивного развития процессов гомогенного и гетерогенного зародышеобразования с получением тонкодисперсных осадков гидроксида алюминия.

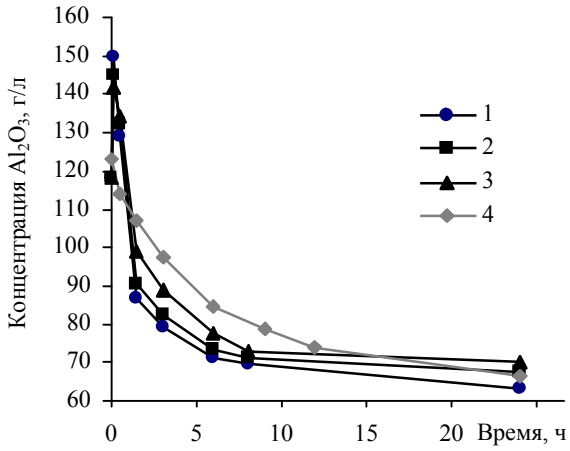


Рис.2. Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с использованием выделенной фракции затравочных материалов (–40 +60 мкм)

Температура активации: 1 – 340 °С; 2 – 435 °С; 3 – 530 °С; 4 – без термообработки

Гранулометрические характеристики продуктов декомпозиции алюминатных растворов определялись по результатам экспериментов с использованием активированного гиббсита исходного гранулометрического состава, средний медианный диаметр частиц которого находится на уровне 70 мкм. В остальном условия проведения опытов не отличались от ранее выполненных исследований. Соответствующие кинетические кривые приведены на рис.3, а результаты лазерного микроанализа

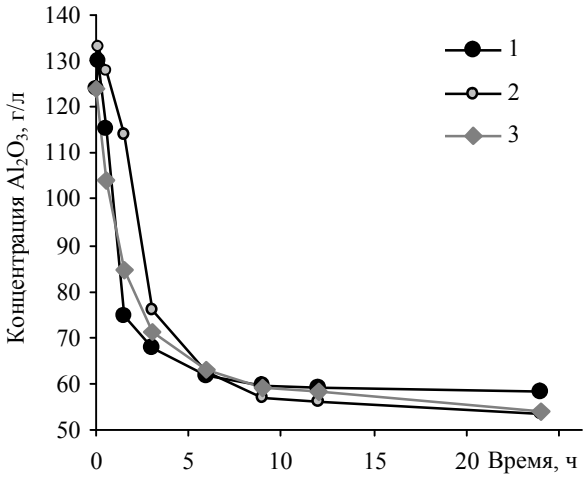


Рис.3. Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с использованием термоактивированной затравки.
Температура активации: 1,2 – 340 °С; 3 – без термообработки.
Концентрация затравки 2 – 20 г/л

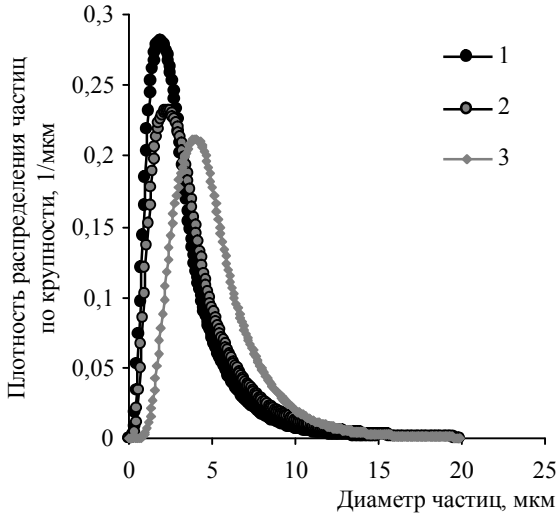


Рис.4. Распределение по крупности осадка гидроксида алюминия, полученного с использованием термоактивированной затравки
Условные обозначения см. на рис.3

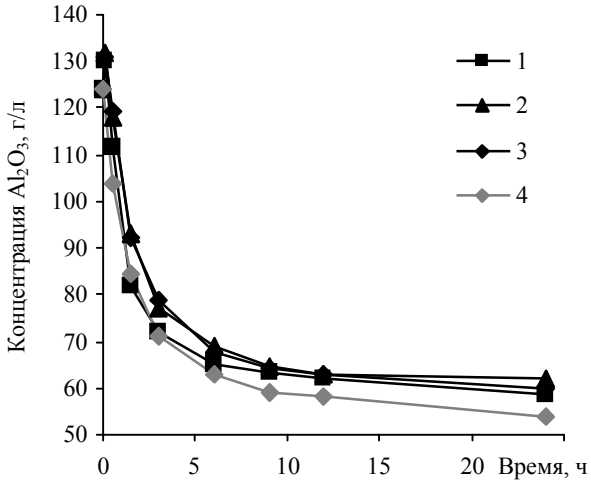


Рис.5. Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с использованием термоактивированной затравки широкого гранулометрического состава
Температура термоактивации: 1 – 435 °С; 2 – 530 °С ; 3 – 630 °С; 4 – без термообработки

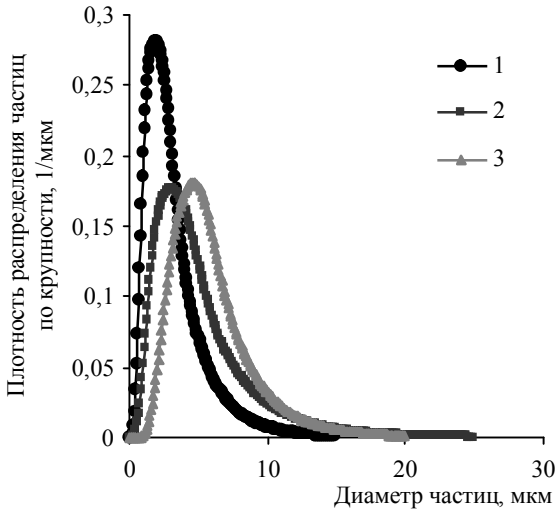


Рис.6. Распределение по крупности осадка гидроксида алюминия, полученного с использованием термоактивированной затравки
Температура термоактивации: 1 – 340 °С; 2 – 435 °С; 3 – 530 °С

осадков – на рис.4. Средние медианные диаметры частиц осадка и степень разложения растворов для продолжительности процесса 24 ч приведены в таблице. Эти результаты подтверждают возможность получения осадков высокой дисперсности и однородности по гранулометрическому составу при разложении алюминатных растворов традиционного для заводских условий состава. При этом наблюдается незначительная дифференциация в показателях процесса в зависимости от условий термоактивации затравки, что создает условия для последующей оптимизации и получения продуктов с заданными характеристиками. Необходимо отметить, что достаточно близкие результаты по скорости разложения и крупности осадков получаются при использовании неоднородной по гранулометрическому составу затравки, что иллюстрирует

ход кинетической кривой контрольного опыта (рис.5) и соответствующая гранулометрическая характеристика (рис.6). Это указывает на существенный вклад в процесс формирования кристаллического осадка механизма, основанного на перекристаллизации затравочного материала, что имеет подчиненное значение при использовании узких фракций затравки [3].

Выводы

1. Теоретически обоснованы требования к реагенту и условиям его активации, обеспечивающим перевод алюминатных растворов за пределы области метастабильной устойчивости.

2. Экспериментально установлено, что высокоградиентная термическая обработка гиббсита в интервале температур от 340 до 630 °С вызывает закономерные изменения фазового и химического состава, а также многократный рост удельной поверхности продуктов термообработки без существенных изменений гранулометрического состава продуктов, при этом количество аморфной фазы возрастает в указанном диапазоне примерно с 70 и почти до 100 %.

3. Установлено явление изотермического растворения термоактивированного гиббсита в метастабильных алюминатно-щелочных растворах промышленного состава с увеличением их концентрации относительно начального уровня более чем на 30 г/л.

4. Показано, что применение термоактивированного гиббсита в качестве затравки, приводит к резкому увеличению скорости процесса декомпозиции, которая сопровождается образованием осадка гидроксида алюминия высокой дисперсности.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (*Государственный контракт № 14.577.21.0127 от 20 октября 2014 г.*). *Уникальный идентификатор прикладных научных исследований* (*проекта*) *RFMEFI57714X0127*.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов В.Я.* Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы) / В.Я.Абрамов, И.В.Николаев, Г.Д.Стельмакова. М.: Металлургия, 1985. 288 с.

2. *Бричкин В.Н.* Количественное влияние затравки на показатели массовой кристаллизации химических осадков / В.Н.Бричкин, Д.А.Кремчеева, В.А.Матвеев // Записки Горного института. 2015. Т.211. С.64-70.

3. *Бричкин В.Н.* Механизм и кинетика перекристаллизации гидроксида алюминия / В.Н.Бричкин, А.В.Цыбизов // Цветная металлургия. 2006. № 1. С.13-17.

4. Влияние степени метастабильности растворов на кинетику массовой кристаллизации / В.Н.Бричкин, Н.А.Новиков, В.В.Радько, В.В.Васильев // Записки Горного института. 2011. Т.192. С.39-42.

5. *Зеликман А.И.* Теория гидрометаллургических процессов / А.И.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская. М.: Металлургия, 1983. 424 с.

6. О направлениях стабилизации гранулометрического состава металлургического глинозема / В.Н.Бричкин, В.В.Васильев, Е.Е.Гордюшенков, Е.А.Алексеева // Записки Горного института. 2013. Т.202. С.88-91.

7. *Сизякова Е.В.* Осаждение высокодисперсного гидроксида алюминия из растворов глиноземного производства / Е.В.Сизякова, В.Н.Бричкин, В.М.Сизяков // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2008. Ч.1. С.168-171.

8. *Трейвус Е.Б.* Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 248 с.

9. *Хамский Е.В.* Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967. 151 с.

10. *Louhi-Kultanen M.* Case-based reasoning for crystallizer selection using rough sets and fuzzy sets analysis / M.Louhi-Kultanen, A.Kraslawski , Y.Avramenko // Chemical Engineering and Processing. 2009. Vol.48. P.1193-1198.

11. *Sizyakov V.M.* Technological Factors of Carbonization of Aluminate Solutions / V.M.Siziakov, V.N.Brichkin // Non-ferrous metals. 2006. N 2. P.34-37.

12. *Sweegers C.* Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions / C.Sweegers, H.C. de Coninck, H.Meekes, W.J.P. van Enckevort, I.D.K.Hiralal, A.Rijkeboer // Journal of Crystal Growth. 2001. Vol.233. P.567-582.

13. *Freij Sawsan J.* Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors // Sawsan J. Freij, Gordon M. Parkinson // Hydrometallurgy. 2005. Vol.78. P.246-255.

14. *Pinakov V.I.* TseflarTM – the centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials / V.I.Pinakov, O.I.Stoyanovsky, A.A.Pikarevsky, B.E.Grinberg et al. // Chemical Engineering Journal. 2005. Vol.107. N 1-3. P.157-161.

REFERENCES

1. *Abramov V.Ya*., *Nikolaev I.V*., *Stel'makova G.D.* Fiziko-khimicheskie osnovy kompleksnoi pererabotki alyuminievogo syr'ya (shchelochnye sposoby) (*Physical and chemical bases of complex processing of primary aluminum* (*alkaline ways*)). Moscow: Metallurgiya, 1985, p.288.

2. *Brichkin V.N*., *Kremcheeva D.A*., *Matveev V.A.* Kolichestvennoe vliyanie zatravki na pokazateli massovoi kristallizatsii khimicheskikh osadkov (*Quantitative effect of seeding on mass crystallization performance of chemical precipitation*). Zapiski Gornogo instituta. 2015. Vol.211, p.64-70.

3. *Brichkin V.N*., *Tsybizov A.V*. Mekhanizm i kinetika perekristallizatsii gidroksida alyuminiya (*The mechanism and kinetics of aluminium hydroxide crystallization*). Tsvetnaya metallurgiya. 2006. N 1, p.13-17.

4. *Brichkin V.N*., *Novikov N.A*., *Rad'ko V.V*., *Vasil'ev V.V*. Vliyanie stepeni metastabil'nosti rastvorov na kinetiku massovoi kristallizatsii (*Influence of solutions metastability degree on the kinetics of the mass crystallization*). Zapiski Gornogo instituta. 2011. Vol.192, p.39-42.

5. *Zelikman A.I*., *Vol'dman G.M*., *Belyaevskaya L.V*. Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov (*Theory of hydrometallurgical processes*). Moscow: Metallurgiya, 1983, p.424.

6. *Brichkin V.N*., *Vasil'ev V.V*., *Gordyushenkov E.E*., *Alekseeva E.A*. O napravleniyakh stabilizatsii granulometricheskogo sostava metallurgicheskogo glinozema (*On stabilization ways for the metallurgical alumina grain composition*). Zapiski Gornogo instituta. 2013. Vol.202, p.88-91.

7. *Sizyakova E.V*., *Brichkin V.N*., *Sizyakov V.M*. Osazhdenie vysokodispersnogo gidroksida alyuminiya iz rastvorov glinozemnogo proizvodstva (*Deposition of fine aluminum hydroxide from solutions of alumina production*). Nauchnye osnovy khimii i tekhnologii pererabotki kompleksnogo syr'ya i sinteza na ego osnove funktsional'nykh materialov. Apatity: Izd-vo Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN, 2008. Iss.1, p.168-171.

8. *Treivus E.B*. Kinetika rosta i rastvoreniya kristallov (*The kinetics of crystal growth and dissolution*). Leningrad: Izd-vo LGU, 1979, p.248.

9. *Khamskii E.V*. Kristallizatsiya iz rastvorov (*Crystallization from solutions*). Leningrad: Nauka, 1967, p.151.

10. *Louhi-Kultanen M*., *Kraslawski A*., *Avramenko Y.* Case-based reasoning for crystallizer selection using rough sets and fuzzy sets analysis. Chemical Engineering and Processing. 2009. Vol.48, p.1193-1198.

11. *Sizyakov V.M*., *Brichkin V.N.* Technological Factors of Carbonization of Aluminate Solutions. Non-ferrous metals. 2006. N 2, p.34-37.

12. *Sweegers C*., *de Coninck H.C*., *Meekes H*., *van Enckevort W.J.P*., *Hiralal I.D.K*., *Rijkeboer A*. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. Journal of Crystal Growth. 2001. Vol.233, p.567-582.

13. *Freij Sawsan J*., *Parkinson Gordon M.* Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors. Hydrometallurgy. 2005. Vol.78, p.246-255.

14. *Pinakov V.I*., *Stoyanovsky O.I*., *Pikarevsky A.A*., *Grinberg B.E*. et al. TseflarTM – the centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials. Chemical Engineering Journal. 2005. Vol.107. N 1-3, p.157-161.

THE PHENOMENON OF ISOTHERMAL TRANSITION OF METASTABLE ALUMINATE SOLUTIONS INTO THE LABILE AREA AND PROSPECTS OF ITS INDUSTRIAL USE

V.N.BRICHKIN, *Dr. of Engineering Sciences*, *Professor*, *email: kafmetall@mail.ru*
National Mineral Resources University (*Mining University*), *St Petersburg*, *Russia*
A.KRASLAWSKI, *Professor*, *andrzej.kraslawski@lut.fi*
Lappeenranta University of Technology, *Finland*

The paper presents theoretically based requirements for the activation of synthetic gibbsite for maximum solubility of the activated product. The article describes the methodological foundations of gibbsite thermal activation and its effectiveness evaluation in terms of aluminate solutions decomposition. It is shown that to obtain high-saturation aluminate solutions, activation should provide generation of the reagent with highly-developed surface area, which is not identical to the structure of the deposited gibbsite.

As a result of high-gradient thermal activation of synthetic gibbsite, it has been found that the targeted product develops predominantly an amorphous structure with a specific surface area up to 256 m2 / g, preserving its primary particle size. Activation products were investigated using modern methods of physical and chemical analysis. The experimental results confirmed the possibility of the activated product dissolution in the aluminate solution with a metastable compound and their spontaneous decomposition with aluminum hydroxide formation, characterized by high dispersion ability. It is shown, that a significant difference in kinetics and decomposition rates of solutions is connected with the use of a seed material with different particle size composition, which leads to the development of competing mechanisms, resulting in seed recrystallization, homogeneous and heterogeneous nucleation.

***Key words*:** gibbsite, seed, thermal activation, aluminate solution, supersaturation, nucleation mechanism, mass crystallization.