

Dobijanje prelaznih faza aluminijum-oksida polazeći od natrijum-aluminata primenom Bajerovog postupka

Zoran Obrenović^{1,2}, Radislav Filipović^{1,2}, Marija Milanović³, Ivan Stijepović³, Ljubica M. Nikolić³

¹Fabrika glinice „Birač“ AD, Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

²Tehnološki fakultet, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

³Katedra za inženjerstvo materijala, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija

Izvod

Polazni aluminijum-hidroksidni i aluminijum-oksihidroksidni prahovi za dobijanje prelaznih faza Al_2O_3 su dobijeni u postupku neutralizacije natrijum-aluminata, dobijenog u klasičnom Bajerovom postupku, 1 M rastvorom sumporne kiseline. U zavisnosti od koncentracije polaznog rastvora, trajanja reakcije neutralizacije i pH rastvora, sintetisani su prahovi različitog faznog sastava, uglavnom višefazni, ali sa dominantnom fazom gibsita, bajerita ili bemita. Pored toga, različiti uslovi sinteze uticali su na dobijanje prahova različite morfologije i specifične površine. Posle termičke obrade prahova na 500 °C u trajanju od 30 min, u zavisnosti od njihovog polaznog sastava i morfoloških karakteristika dobijene su prelazne faze aluminijum-oksida i to η - i γ - Al_2O_3 , specifične površine od 264 do 373 m^2/g . Pri tome je pokazano da se zagrevanjem bajerit i pseudobemit transformišu u η -fazu, a gibsit u γ -fazu, zadržavajući morfologiju polaznog praha.

Ključne reči: Bajerova tečnost; bajerit; η - Al_2O_3 ; γ - Al_2O_3 ; specifična površina.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Poslednjih godina postoji veliki interes za dobijanjem prelaznih faza aluminijum-oksida, posebno γ - i η -faze, koje zbog svojih strukturnih karakteristika, velike specifične površine, morfologije, veličine i raspodele pora imaju velike i raznovrsne mogućnosti primene kao adsorbenti, u katalizi, itd. [1,2]. Prelazne faze (ili aktivne faze) aluminijum-oksida su metastabilni polimorfni oblici aluminijum-oksida koji nastaju u toku termičke dehidratacije aluminijum-hidroksida (AH) uglavnom gibsita i bajerita, i oksihidroksida, (AOH) bemita, pseudobemita, u temperaturnom intervalu 230–500 °C, što zavisi od primenjene metode i izbora uslova sinteze [2]. Za dobijanje ovih faza intenzivno se proučavaju različite metode, kao što su na primer različite modifikacije sol–gel metode, metode precipitacije, itd.

Svrha ovog rada je ispitivanje uticaja procesnih parametara sinteze aluminijum-hidroksida i oksihidroksida, na fazni sastav i strukturne karakteristike prelaznih faza aluminijum-oksida, prvenstveno γ - i η - Al_2O_3 . Kao polazni materijal za sintezu ovih prahova odabran je natrijum-aluminat iz industrijskog Bajerovog postupka, koji je neutralisan rastvorom sumporne kiseline. Na taj način bi se izbeglo korišćenje skupih i po okolinu štetnih alkoksida aluminijuma, a iskoristila bi se jeftina, ekološki povoljna sirovina iz industrijskog postupka dobijanja aluminijum-oksida. Proces neutralizacije rastvora natrijum-aluminata sumpornom kiselinom sastoji se

iz dve faze. Prva faza predstavlja neutralizaciju slobodnog natrijum-hidroksida, a druga – hidrolizu natrijum-aluminata pri čemu se izdvaja čvrsta faza aluminijum-hidroksid. Za razliku od Bajerovog procesa u kome kristališe samo gibsit, u postupku neutralizacije rastvora natrijum-aluminata kiselinom, pored gibsita mogu da nastanu i druge forme AH i AOH, kao što su bajerit, nonstrandit, pseudobemit, bemit [3–5]. Prema nekim literaturnim podacima [6], bajerit je dominantna faza koja kristališe iz razblaženih rastvora aluminata (≤ 1 M NaOH), dok pri neutralizaciji koncentrovanih rastvora ($\geq 2,5$ M NaOH) kao dominantna faza nastaje gibsit [6,7]. Rastvori srednjih koncentracija (1,0–2,5 M NaOH) daju smešu gibsita i bajerita. Takođe je uočeno da pri niskim pH vrednostima (pH < 9,0) moguće je da nastane i pseudobemit [3–5,8].

Osnovni cilj rada je bio da se ispita uticaj sastava, morfologije, specifične površine sintetisanih AH i AOH prahova kao i njihove termičke obrade (aktivacije) na vrstu prelazne faze Al_2O_3 i njihove morfološke karakteristike, posebno specifičnu površinu.

EKSPERIMENTALNI DEO

Aluminijum-hidroksidni (AH) ili aluminijum-oksihidroksidni prahovi (AOH) sintetisani su u procesu neutralizacije rastvora natrijum-aluminata, koji je dobijen u klasičnom Bajerovom postupku, 1 M rastvorom sumporne kiseline. Za sintezu ovih prahova su korišćene dve vrste rastvora natrijum-aluminata različitih koncentracija ([NaOH] = 0,82 M, [Al(III)] = 0,52 M) i ([NaOH] = 2,46 M, [Al(III)] = 1,56 M). Pripremljeni rastvor natri-

NAUČNI RAD

UDK 666.762.11/.12

Hem. Ind. 65 (3) 271–277 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND1101280180

Prepiska: Lj.M. Nikolić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: ljunik@uns.ac.rs

Rad primljen: 28. januar, 2011

Rad prihvaćen: 4. mart, 2011

jum-aluminata neutralisan je postepenim dodavanjem sumporne kiseline u trajanju od 30 i 120 min, na temperaturi od 70 °C. Ova temperatura je odabrana da bi se izbeglo taloženje nekristalnih faza. U polazni rastvor natrijum-aluminata, početne pH vrednosti oko 12, davana je sumporna kiselina, uz intenzivno mešanje, u zadatom vremenskom intervalu do postizanja pH vrednosti od oko 10,8 i obrazovanja belog taloga. Dobijena čvrsta faza je odvojena iz suspenzije vakuum filtracijom, a preostaloj tečnoj fazi je dodavan rastvor sumporne kiseline, do postizanja pH vrednosti od oko 9,5 i izdvajanja čvrste faze. Sintetisani prahovi su ispirani toplom destilovanom vodom radi uklanjanja zaostalih jona, a zatim su sušeni na temperaturi od 110 °C. Nakon toga, prahovi su zagrevani brzinom od 5 °C/min na temperaturama od 350, 450 i 500 °C na kojima su držani različito vreme. Međutim, u radu je dato poređenje karakteristika sintetisanih prahova i prahova posle zagrevanja samo na 500 °C u trajanju od 30 min, jer omogućavaju potpuniju analizu ispitivanih fenomena. Oznake uzoraka i uslovi njihovog dobijanja su dati u tabeli 1.

Tabela 1. Sintetisani uzorci praha i uslovi njihove sinteze
Table 1. As-synthesized samples and conditions of their preparation

Oznaka uzorka	pH područje neutralizacije	Vreme neutralizacije min
ATH-1	12–10,8	30
ATH-2	10,8–9,5	30
ATH-1a	12–10,8	120
ATH-2a	10,8–9,5	120

Strukturne promene uzoraka nastale tokom sinteze i posle termičke obrade su ispitivane primenom infracrvene spektroskopije sa Furijevom transformacijom (FT-IR, Nicolet–Nexus 670 FT-IR spektrofotometar) i rentgenske difrakcije (XRD, PANalytical X'Pert PRO instrument). Za XRD ispitivanja korišćeno je Cu–K α zračenje talasne dužine od 0,15406 nm sa korakom od 0,03 °/s. Morfologija prahova je ispitivana primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM, JEOL JSM 6460 LV). Specifična površina uzoraka je određena niskotemperaturnom adsorpcijom azota (Quantachrom Autosorb–3B instrument) i izračunata primenom BET metode.

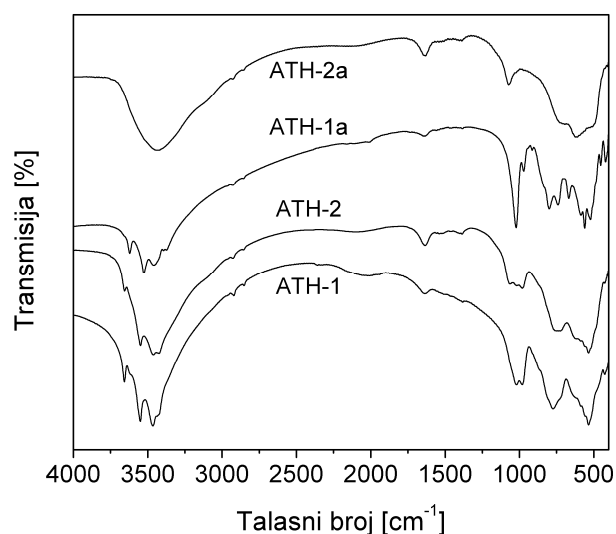
REZULTATI I DISKUSIJA

Sintetisani prahovi

FT-IR spektroskopija sintetisanih uzoraka

S obzirom na sličnosti strukture bajerita i gibsita, Al(OH)₃, njihova identifikacija je prilično otežana, naročito primenom standardnih metoda kakve su FT-IR i XRD [9–11]. Oba polimorfna AH oblika imaju slojevit

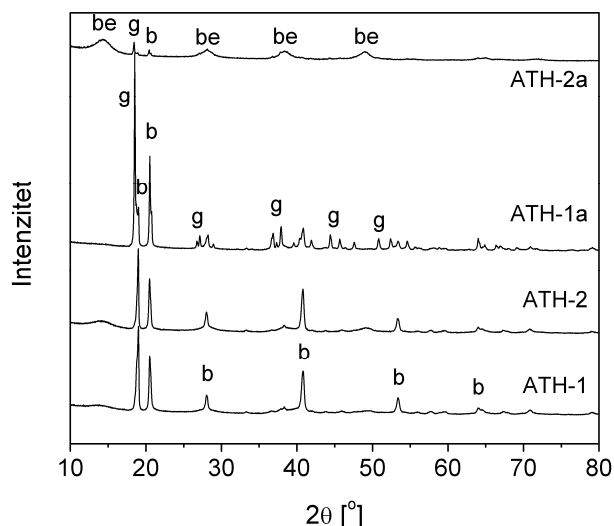
strukturu koja se sastoji od dvostrukih slojeva OH[–] grupa sa Al³⁺ koji zauzimaju 2/3 oktaedarskih intersticija [11,12]. Najvažnije razlike između ovih polimorfni oblika su u povezivanju slojeva i položaju OH[–]. Za razliku od bajerita, gornji i donji sloj kod gibsita su povezani tako da su njihove hidroksilne grupe raspoređene suprotno jedna drugoj, ali je Al–O struktura u slojevima vrlo slična kod oba polimorfna oblika. Zbog prisustva hidroksilnih grupa, kao i vodoničnih veza između slojeva, u strukturi bajerita i gibsita postoje dve vrste vibracija koje se javljaju pri različitim talasnim brojevima, i to valentne vibracije OH[–] grupa pri višim frekvencijama (eng. *stretching mode*) i odgovarajuće deformacione vibracije pri nižim frekvencijama (eng. *bending mode*) [13]. Valentne vibracije hidroksilne grupe faze gibsita se javljaju pri talasnim brojevima oko 3617, 3520, 3428 i 3380 cm^{–1}, dok se deformacioni modovi hidroksilne grupe javljaju pri talasnim brojevima od oko 1060, 1024, 980 i 916 cm^{–1} [14]. Međutim, u strukturi bajerita valentne vibracije hidroksilne grupe su pomerene ka većim talasnim brojevima. Treba istaći da se trake pri malim talasnim brojevima, na oko 625, 585, 560, 522, 452 i 423 cm^{–1} pripisuju vibracijama Al–O–Al veze. Na slici 1 prikazan je FT-IR spektar sintetisanih prahova ATH-1, ATH-2, ATH-1a i ATH-2a. Poređenjem FT-IR spektara sintetisanih prahova, uslove njihovog dobijanja, kao i navedena razmatranja može se zaključiti da su u prahovima ATH-1 i ATH-1a najverovatnije prisutne obe faze, i gibsit i bajerit, dok u prahu ATH-2 najverovatnije dominira faza bajerita. U spektru praha ATH-2a, deformacione vibracije hidroksilne grupe nisu izražene i u opsegu talasnih brojeva od oko 900–400 cm^{–1} javlja se samo jedna široka traka, što bi moglo da ukaže na prisustvo faze bemitita, AlOOH, koji se po strukturi i sadržaju hidroksilnih grupa razlikuje od gibsita i bajerita.



Slika 1. FT-IR spektri sintetisanih ATH prahova.
Figure 1. FT-IR spectra of the as-synthesized ATH powders.

Rentgenska difrakcija sintetisanih uzoraka

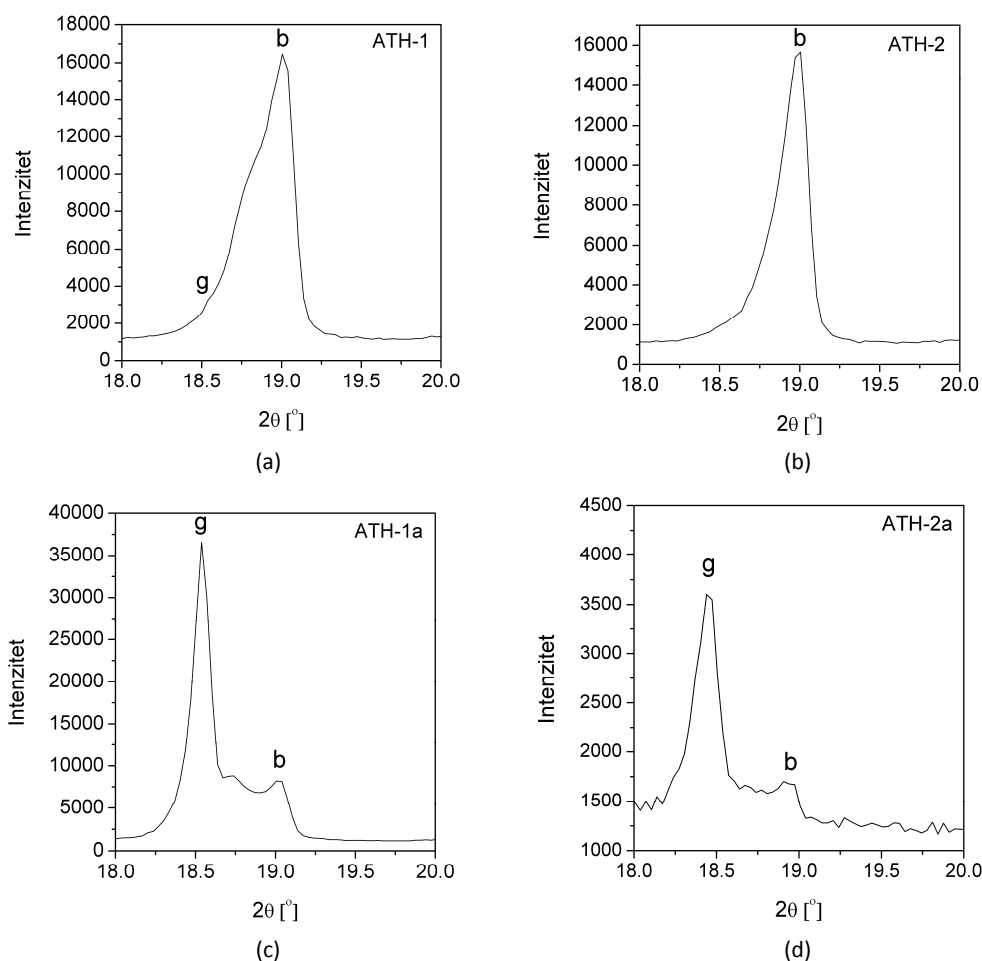
Difraktogrami sintetisanih prahova ATH-1, ATH-2, ATH-1a i ATH-2a (slika 2) ukazuju da različite koncentracije, vreme neutralizacije, kao i pH vrednosti polaznih rastvora uslovljavaju dobijanje AH i AOH prahova različitog faznog sastava. Na osnovu prikazanih difraktograma može se zaključiti da je u prahovima ATH-1 i ATH-2 dominantna faza bajerita, s obzirom na prisustvo karakterističnog pika ove faze na $2\theta = 18,8^\circ$ (kartica ICDD 20–0011). Strukturne sličnosti bajerita i gibsitata dovode do pojave karakterističnih pikova ovih faza koji se nalaze pri vrlo bliskim uglovima. Difraktogrami ovih faza dati pri bliskom opsegu 2θ uglova difrakcije, $18\text{--}20^\circ$ (slika 3) pokazuju da se pik gibsitata na 2θ oko $18,3^\circ$ (kartica ICDD 33–0018) gotovo preklapa sa karakterističnim pikom bajerita. Faza gibsitata je dominantna u uzorku ATH-1a, na šta ukazuje vrlo intenzivan pik gibsitata na $2\theta = 18,3^\circ$, dok karakteristični pik bajerita znatno manjeg intenziteta ukazuje i na prisustvo male količine ove faze (slika 3c). Fazni sastav ATH-2a praha čini nanostrukturni bemit (pseudobemit) kao dominantna faza, ali se javljaju i primese gibsitata i bajerita (slike 2 i 3d).



Slika 2. Difraktogrami sintetisanih ATH prahova (g – gibsit, b – bajerit, be – bemit).

Figure 2. XRD patterns of the as-synthesized ATH powders (g – gibbsite, b – bayerite, be – boehmite).

Ovi rezultati rentgenske difrakcione analize su u saglasnosti sa rezultatima FT-IR spektroskopije. Uzimajući



Slika 3. Difraktogrami sintetisanih ATH prahova u opsegu 2θ od 18 do 20° (g – gibsit, b – bajerit).

Figure 3. XRD patterns of the as-synthesized ATH powders in the range 2θ $18\text{--}20^\circ$ (g – gibbsite, b – bayerite).

u obzir uslove sinteze prahova (tabela 1) kao i razmatrane rezultate, može se zaključiti da se produžavanjem vremena neutralizacije na 120 min, u opsegu pH vrednosti 12–10,5 favorizuje dobijanje većeg udela gibsita, prahovi ATH-1 i ATH-1a. Sa druge strane, u opsegu pH vrednosti 10,8–9,5 i vremenu neutralizacije od 30 min, nastaje bajerit kao dominantna faza, prah ATH-2. Neutralizacijom u trajanju od 120 min, a pri istim uslovima pH, nastaje bemit kao dominantna faza, prah ATH-2a.

SEM analiza sintetisanih prahova

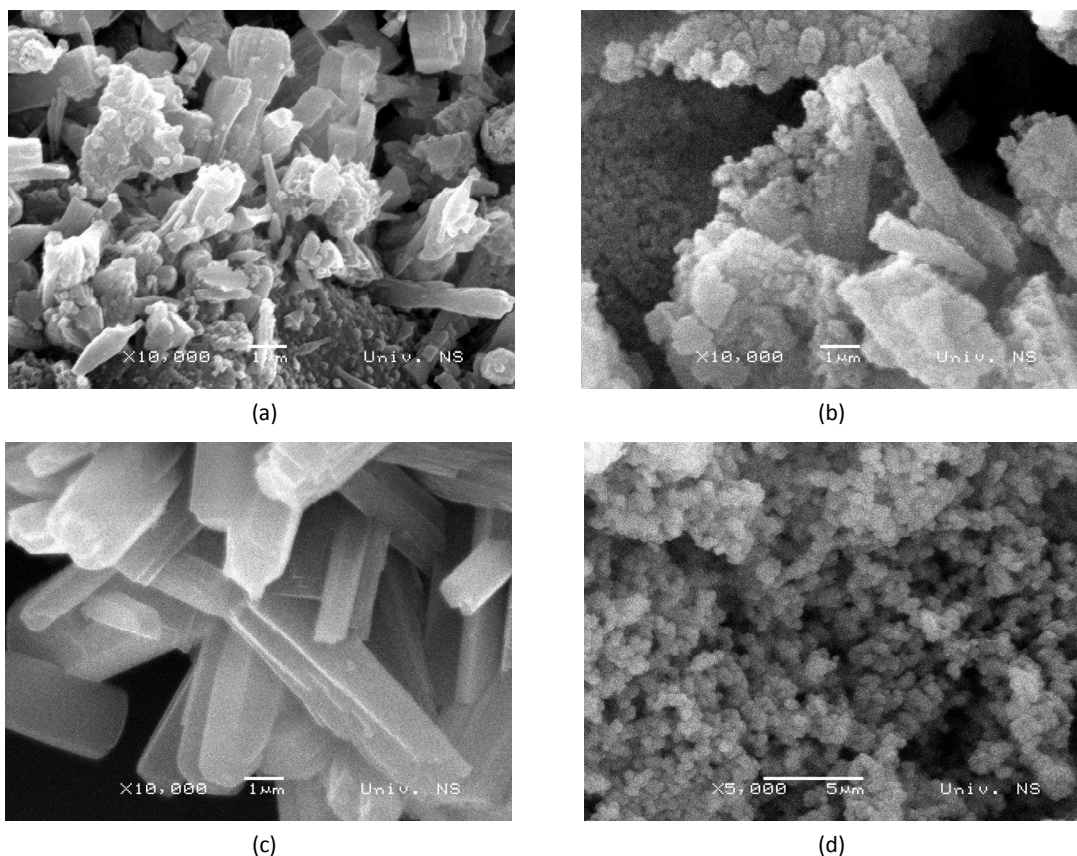
Na slici 4 prikazani su SEM snimci sintetisanih prahova. Na osnovu mikrostrukturne analize sintetisanih prahova, jasno se uočava prisustvo prizmatičnih kristala gibsita i slojevitih kristala bajerita u ATH-1 prahu, što potvrđuje njegov dvofazni sastav (slika 4a). Uzorak ATH-2 (slika 4b) po svom je sastavu uglavnom bajerit, ali sadrži i vrlo fine kristale nanostrukturnog bemita. Međutim, morfologije kristala bajerita u ATH-1 i ATH-2 prahovima se razlikuju, što je posledica uticaja različitih procesnih parametara pri njihovoj sintezi (tabela 1). Poznato je da u zavisnosti od pH vrednosti polaznog rastvora, kristali bajerita mogu da imaju različitu morfologiju [8]. Pri višim pH vrednostima nastaju štapičaste forme, dok pri nižim pH vrednostima nastaju pločaste i kupaste forme. Pločasti kristali bajerita su nastali u ATH-1

prahu sintetisanom pri višim pH vrednostima (slika 4a) dok su kupasti oblici ovih kristala karakteristični za prah ATH-2 dobijen pri nižim pH vrednostima (slika 4b).

Termički aktivirani prahovi

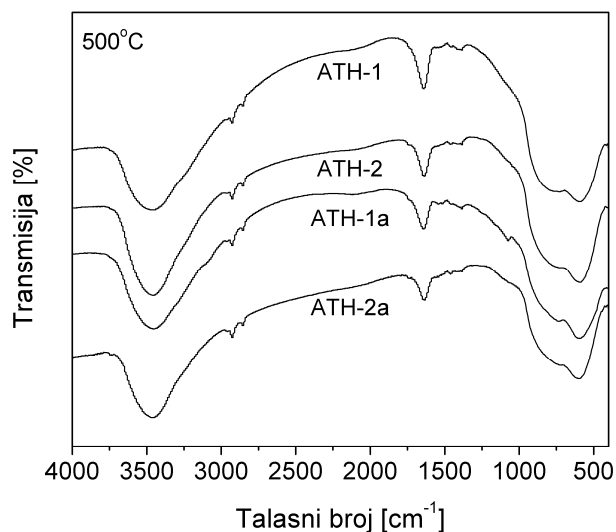
FT-IR spektroskopija termički aktiviranih uzoraka

FT-IR spektri zagrevanih uzoraka ATH-1, ATH-2, ATH-1a i ATH-2a na 500 °C u trajanju od 30 min, dati su na slici 5 i pokazuju veoma izraženu razliku u odnosu na spektre sintetisanih prahova (slika 1). Umesto traka karakterističnih za valentne i deformacione vibracije hidrosilne grupe koje se sreću kod sintetisanih prahova, u spektrima zagrevanih prahova su jasno uočljive trake koje potiču od različitih OH– i H–O–H vibracija (talasni brojevi oko 3400 cm⁻¹ i 1640 cm⁻¹, redom). Takođe su izražene i dve trake koje se preklapaju, a javljaju se pri talasnim brojevima od oko 800 i 600 cm⁻¹, a potiču od vibracija tetraedarski i oktaedarski koordiniranog Al³⁺. Postojanje Al³⁺ u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji je tipično za prelazne faze aluminijum-oksida, najverovatnije γ -Al₂O₃ i η -Al₂O₃. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je pri zagrevanju prahova na 500 °C u toku 30 min došlo do njihove dehidratacije i fazne transformacije u prelazne faze aluminijum-oksida, koje zbog svoje velike specifične površine absorbuju vlagu, što objašnjava prisustvo traka na 3400 i 1640 cm⁻¹.



Slika 4. SEM snimci sintetisanih prahova: a) ATH-1, b) ATH-2, c) ATH-1a i d) ATH-2a.

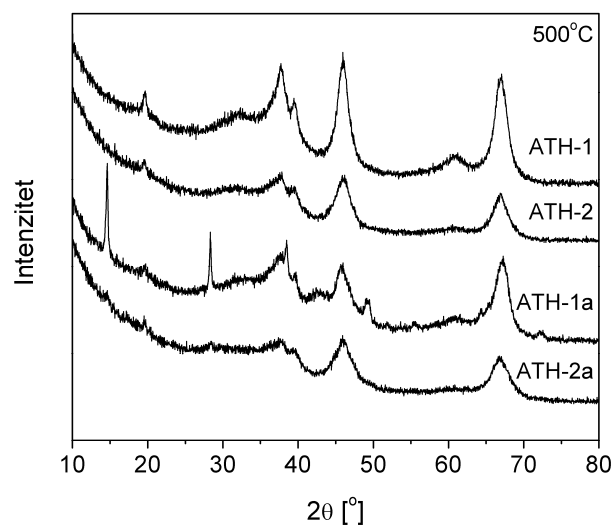
Figure 4. SEM images of the as-synthesized powders: a) ATH-1, b) ATH-2, c) ATH-1a and d) ATH-2a.



Slika 5. FT-IR spektri ATH prahova zagrevanih na 500 °C/30 min.
Figure 5. FT-IR spectra of ATH powders after heat treatment at 500 °C/30 min.

Rentgenska difrakcija termički aktiviranih uzoraka

Na slici 6 prikazani su difraktogrami uzoraka ATH-1, ATH-2, ATH-1a i ATH-2a zagrevanih na 500 °C u trajanju od 30 min.



Slika 6. XRD difraktogrami ATH prahova zagrevanih na 500 °C/30 min.
Figure 6. XRD patterns of ATH powders after heat treatment at 500 °C/30 min.

Uzimajući u obzir literaturne podatke o faznim transformacijama AH i AOH faza u toku zagrevanja [15,16], kao i difraktogramе date na slici 6, može se zaključiti da su nastale prelazne faze γ -Al₂O₃ i η -Al₂O₃ (ICDD kartice br. 10–0425 i 04–0875, redom). Iako u literaturi postoji veliki broj podataka, čak i kontradiktornih vezanih za fazne transformacije AH i AOH faza, kao i vrstu, strukturu i temperaturu nastanka faza aluminijum-oksida, najopširnije tumačenje je da prelazna faza γ -Al₂O₃ nastaje trans-

formacijom dobro kristalnog bemita i gipsita, dok η -Al₂O₃ nastaje termičkim razlaganjem slabo kristalnog bemita ili dobro kristalnog bajerita. Ova činjenica se koristi i za identifikaciju ove dve faze, jer zbog strukturne sličnosti imaju difrakcije pri vrlo bliskim uglovima, tako da ih je vrlo teško razlikovati primenom rentgenske difrakcije, posebno ako su istovremeno prisutne u nekom uzorku [17,18]. Uzimajući u obzir ova razmatranja, polazni prahovi koji su u svom sastavu imali i fazu bajerita, ATH-1, ATH-2 i ATH-2a, posle zagrevanja sadrže uglavnom fazu η -Al₂O₃, prosečne veličine kristalita između 4 i 6 nm, sa primesama γ -Al₂O₃ faze prosečne veličine kristalita oko 6 nm (slika 6). Prah ATH-1a, posle zagrevanja, kao dominantnu fazu sadrži γ -Al₂O₃ prosečne veličine kristalita oko 5 nm. Osim toga, u difraktogramu ovog praha uočljivi su i pikovi dobro kristalisanog bemita (pri 2θ 14,5 i 28,2°) čija je procenjena prosečna veličina kristalita oko 17 nm.

Morfološke karakteristike prahova (specifična površina)

Radi bolje preglednosti i sticanja jasnijeg uvida o uticaju procesnih promenljivih pri sintezi prahova na njihov sastav i morfološke karakteristike, kao i kasnije termičke obrade ovih prahova, u tabeli 2 date su vrednosti specifičnih površina sintetisanih prahova i prahova zagrevanih na 500 °C u trajanju od 30 min.

Vrednosti specifičnih površina sintetisanih prahova (tabela 2) pokazuju da najmanju specifičnu površinu ima uzorak ATH-1a (66 m²/g) jer sadrži uglavnom dobro definisane heksagonalno simetrične kristale gipsita sa širokom raspodelom veličina čestica, na mikroskali. Najveću specifičnu površinu (212 m²/g) ima uzorak ATH-2a u čiji sastav ulaze nanostrukturni kristali bemita, a čija prosečna veličina, procenjena primenom Scherrer-ove formule, iznosi oko 4 nm. Sintetisani prah ATH-2 ima nešto veću specifičnu površinu (192 m²/g) u odnosu na prah ATH-1 (167 m²/g), što je posledica prisustva nanostrukturnog bemita.

Tabela 2. Vrednosti specifičnih površina (m²/g) sintetisanih prahova
Table 2. Specific surface area (m²/g) of the as-synthesized powders

Oznaka uzorka	Sintetisani uzorci	Zagrevani uzorci
ATH-1	167,0	373,9
ATH-2	192,6	359,5
ATH-1a	66,0	264,3
ATH-2a	212,7	273,3

Na osnovu vrednosti specifičnih površina iz tabele 2, može se zaključiti da posle zagrevanja prahova dolazi do povećanja njihovih specifičnih površina usled fazne transformacije hidroksidnih faza gipsita i bajerita, koje imaju velike kristalite i male specifične površine, u ak-

tivne oksidne faze veličine kristalita na nanoskali. Do najvećeg porasta specifične površine posle zagrevanja dolazi kod praha ATH-1a, kod koga se veliki, mikronski kristali dominantne faze gibbsita, transformišu u γ - Al_2O_3 prosečne veličine kristalita oko 5 nm. Najmanji porast specifične površine se javio kod ATH-2a praha, koji je po sastavu uglavnom bemitna faza nanometarskih kristalita koji se transformišu tokom zagrevanja u prelaznu oksidnu fazu, sa kristalitima na nanoskali. Osim toga, rezultati u tabeli 2 pokazuju da zagrevani prahovi ATH-1 i ATH-2 imaju znatno veće specifične površine (373,9 i 359,5 m^2/g , redom) u odnosu na prahove ATH-1a i ATH-2a (264,3 i 273,3 m^2/g , redom). U sintetisanim prahovima ATH-1 i ATH-2 dominira faza bajerita koja pri zagrevanju na odgovarajućoj temperaturi prelazi u η - Al_2O_3 veće specifične površine u odnosu na γ - Al_2O_3 fazu.

ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimentalnih rezultata zaključeno je da neutralizacijom razblaženog natrijum-aluminatnog rastvora ($[\text{NaOH}] = 0,82 \text{ M}$, $[\text{Al(III)}] = 0,52 \text{ M}$) u području pH vrednosti 12–10,8 nastaje prah u kome dominira bajerit sa primesama gibbsita, dok u pH području 10,8–9,5 nastaje prah u kome dominira bajerit sa primesama pseudobemita. Neutralizacijom aluminatnog rastvora veće koncentracije ($[\text{NaOH}] = 2,46 \text{ M}$, $[\text{Al(III)}] = 1,56 \text{ M}$) u pH području 12–10,8 nastaje prah u kome dominira gibsit sa primesama bajerita, dok u pH području 10,8–9,5 nastaje prah sa dominantnom fazom pseudobemita i primesama gibbsita.

Fazni sastav prelaznih faza aluminijum-oksida i njihove strukturne karakteristike, kao što su morfologija praha i specifična površina, mogu se podešavati promenom procesnih parametara sinteze AH i AOH prahova, kao i uslovima njihove termičke obrade. Termičkom aktivacijom sintetisanih uzoraka ATH-1 i ATH-2 (u kojima dominira bajerit) i ATH-2a (u kome dominira nanostrukturni bemit) na temperaturi od 500 °C nastaje prah sa dominantnom prelaznom fazom η - Al_2O_3 . Sa druge strane, termičkom aktivacijom prahova sa dominantnom fazom gibbsita, prah ATH-1a, dobija se prah u kome prevladava faza γ - Al_2O_3 .

Zahvalnost

Rad je realizovan u okviru Projekata 142059 i III45021 koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] J. Čejka, P.J. Kooyman, L. Vesela, J. Rathousky, A. Zupal, High-temperature transformations of organised mesoporous alumina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 4823–4829.
- [2] Z. Zhang, T. J. Pinnavaia, Mesosstructured Forms of the Transition Phases η - and χ - Al_2O_3 , *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 7501–7504.
- [3] T. Hiemstra, H. Yong, W.H. Van Riemsdijk, Interfacial charging phenomena of aluminum (Hydr)oxides, *Langmuir* **15** (1999) 5942–5955.
- [4] N. Phambu, Preparation d'hydroxides d'aluminium. Caractérisation structurale, morphologique et superficielle. Application a l'étude d'une couche de passivation d'aluminium. PhD thesis, University of Nancy, Nancy, France, 1996.
- [5] G. Lefevre, V. Pichot, M. Fedoroff, Controlling particle morphology during growth of bayerite in aluminate solutions, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2584–2592.
- [6] H. Li, J. Addai-Mensah, J.C. Thomas, A.R. Gerson, The crystallization mechanism of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from sodium aluminate solutions, *J. Cryst. Growth* **279** (2005) 508–520.
- [7] H.A. Van Straten, P.L. De Bruyn, Precipitation from super-saturated aluminate solutions. II. Role of temperature, *J. Colloid Interface Sci.* **102** (1984) 260–277.
- [8] G. Lefevre, M. Fedoroff, Synthesis of bayerite (β - Al_2O_3) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH, *Mater. Lett.* **56** (2002) 978–983.
- [9] H. Liu, J. Hu, J. Xu, Z. Liu, J. Shu, H.K. Mao, J. Chen, Phase transition and compression behavior of gibbsite under high-pressure, *Phys. Chem. Miner.* **31** (2004) 240–246.
- [10] H. Lia, J. Addai-Mensaha, J.C. Thomas, A.R. Gerson, The crystallization mechanism of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from sodium aluminate solutions, *J. Cryst. Growth* **279** (2005) 508–520.
- [11] J.T. Kloprogge, L.V. Duong, B.J. Wood, R.L. Frost, XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite, *J. Colloid Interface Sci.* **296** (2006) 572–576.
- [12] R. Demichelis, B. Civalleri, Y. Noel, A. Meyer, R. Dovesi, Structure and stability of aluminium trihydroxides bayerite and gibbsite: a quantum mechanical ab initio study with the CRYSTAL06 code, *Chem. Phys. Lett.* **465** (2008) 220–225.
- [13] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diasporite and boehmite, *J. Raman Spectrosc.* **32** (2001) 745–750.
- [14] R.L. Frost, J.T. Kloprogge, S.C. Russell, J.L. Szetu, Dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides using infrared emission spectroscopy, Part II: Boehmite, *Appl. Spectrosc.* **53**(4) (1999) 423–434.
- [15] D.B. Tilley, R.A. Eggleton, The natural occurrence of eta-alumina (η - Al_2O_3) in bauxite, *Clays Clay Miner.* **44** (1996) 658–664.
- [16] J.F. Brown, D. Clark, W.W. Elliott, The thermal decomposition of the alumina trihydrate, gibbsite, *J. Chem. Soc.* **13** (1953) 84–88.
- [17] C.A. Spittler, S.S. Polack, On the X-Ray diffraction patterns of η and γ -alumina, *J. Catal.* **69** (1981) 241.
- [18] R.S. Zhou, R.L. Snyder, Structures and transformations mechanism of the η , γ and θ transition aluminas, *Acta Cryst.* **B47** (1991) 617–630.

SUMMARY

OBTAINING OF TRANSITION PHASES OF ALUMINA STARTING FROM SODIUM ALUMINATE IN BAYER PROCESS

Zoran Obrenović^{1,2}, Radislav Filipović^{1,2}, Marija Milanović³, Ivan Stijepović³, Ljubica M. Nikolić³

¹Alumina factory "Birač" AD, Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

²Faculty of Technology, University of East Sarajevo, Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

³Department of Materials Engineering, Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia

(Scientific paper)

Transition (active) phases of alumina were synthesized starting from sodium aluminate solution prepared out of Bayer liquor. The neutralisation of sodium aluminate solution was performed by sulphuric acid. Powder X-ray diffraction (XRD), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and low-temperature nitrogen absorption studies were employed to trace the formation of the transition phases of alumina. The results show that the properties of the powders (phase composition, morphology and specific surface area) are strongly influenced by the initial pH value of the system, as well as by the duration of neutralisation step. It is possible to obtain powders with heterogeneous structure with dominant phase of bayerite, gibbsite or boehmite by tuning the pH and concentration of the starting sodium aluminate solution. The transition (active) phases of alumina (η - and γ -alumina) with high specific surface area (264–373 m²/g) are formed through the thermal dehydration of aluminium hydroxide (bayerite and gibbsite) and aluminium oxyhydroxide (boehmite or pseudoboehmite) at the temperature of 500 °C. Namely, bayerite and pseudoboehmite transforms to η -phase of alumina upon heating, while gibbsite transforms to γ -phase, maintaining the parent morphology.

Keywords: Bayer liquor • Bayerite • η -Al₂O₃ • γ -Al₂O₃ • Surface area