



## استخراج گاما آلومینا از کائولن‌های موجود در ایران به روش رسوب‌دهی در محیط متعارفی و امواج مافوق صوت

شیوا فردوسی<sup>1</sup>، شیوا سالم<sup>2</sup>، امین سالم<sup>1,3\*</sup>، شکوفه باسردوئی<sup>4</sup>

1. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

2. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

3. موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش، قطب علمی رنگ، تهران، ایران

4. شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران، تهران، ایران

دریافت: 95/11/9 پذیرش: 96/6/1

### چکیده

گاما آلومینا دارای کاربردهای فراوان در فرآیندهای جذب، صنایع نفت، گاز و پتروشیمی برای تولید کاتالیست‌ها و پایه‌های آنها است. به دلیل محدودیت منابع آلومینیم، هدف تحقیق حاضر تولید گاما آلومینا از کائولن موجود در کشور به روش رسوب‌دهی است. ابتدا کائولن به متاکائولن تبدیل و سپس به کمک محلول اسیدی یون‌های آلومینیم استخراج شده است. برای تهیه پودر، رسوب‌دهی در شرایط نرمال و محیط التراسوند انجام و به کمک کلسیناسیون فاز گاما ایجاد گردید. برای ارزیابی سطح ویژه نیز بازدهی جذب عامل رنگ‌زا ملاک عمل قرار گرفت. با انجام آزمایشات DTA-TG، FTIR، XRD، SEM و TEM ساختارهای شیمیایی و فیزیکی پودرها ارزیابی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که سنتز گاما آلومینا در محیط التراسوند می‌تواند علاوه بر کاهش دما، موجب افزایش بازدهی جذب عامل رنگ‌زا به میزان 20 درصد شده که می‌تواند ناشی از افزایش سطح ویژه باشد.

**کلمات کلیدی:** گاما آلومینا، کائولن، رسوب‌دهی، کلسیناسیون، جذب عامل رنگ‌زا

### مقدمه

اکسید آلومینیم با نام تجاری آلومینا پودر سفیدی است که رطوبت هوا را جذب می‌کند و در آب و اسیدها نامحلول است. این ماده در طبیعت به وفور و اغلب به صورت هیدروکسیدهای ناخالص یافت می‌شود. بیشتر

\* [salem@sut.ac.ir](mailto:salem@sut.ac.ir)

فرم‌های تجارتي آن خلوص بالای 99% دارند. متداول‌ترین ناخالصی‌های اکسید آلومینیم، سیلیس، تیتان و اکسید آهن III هستند. آلومینا در صنعت سرامیک [1]، نسوز [2]، کاتالیست [3]، پایه کاتالیست [4] و جذب [5] کاربرد گسترده دارد. مصرف بالای گاما آلومینا در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی برای تولید کاتالیست‌ها و پایه‌های آنها بر اهمیت تولید آن از طرق مختلف می‌افزاید. بر اساس روش تولید آلومینا در فازهای ترمودینامیکی مختلف شامل گاما، دلتا، کاپا، تترا و آلفا قرار می‌گیرد [6]. گاما آلومینا دارای خواصی از جمله سطح ویژه و ظرفیت جذب بالا، فعالیت کاتالیزوری مناسب و مقاومت در برابر سایش است و به شکل لانه زنبوری و یا کروی با ساختار متخلخل تولید می‌شود. روش‌های سنتز گاما آلومینا عبارتند از: هیدروترمال [7]، سل-ژل [8]، رسوبدهی [9] و احتراقی [10]. در بین این روش‌ها، رسوبدهی به دلیل سادگی و سرعت بالا نسبت به سایر روش‌ها دارای ارجحیت است.

کائولینیت یک مینرال معدنی و صنعتی با فرمول شیمیایی  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  است [11]. ورقه‌های کائولینیت از اتصال یک لایه سیلیس و یک لایه ژیبسیت تشکیل می‌شوند. در کانی‌های گروه کائولینیت پیوند هیدروژنی باعث قرار گرفتن ورقه‌ها بر روی هم و تشکیل بلور می‌شوند. در حالت کلی پیوند بین ورقه‌های کائولینیت بسیار ضعیف بوده و تعداد ورقه‌هایی که عملاً می‌توانند بر روی یکدیگر قرار گیرند، محدود است. وجود ساختار شش ضلعی در لایه‌های سیلیسی و ژیبسیت باعث می‌شود که این مینرال به شکل بلورهای شش وجهی پهن ظاهر شود. ماده‌ای که سرشار از کائولینیت باشد به عنوان کائولن شناخته می‌شود. از کائولن در صنعت به عنوان ماده اولیه سرامیک استفاده می‌شود و در پزشکی، صنعت کاغذسازی و صنایع رنگ دارای کاربردهای فراوان است. به طور کلی برای استخراج آلومینا از کائولن، چهار مرحله زیر در نظر گرفته شده است: الف) تبدیل کائولن به متا کائولن که معمولاً در دماهای بالای  $800\text{ }^\circ\text{C}$  انجام می‌شود. ب) استخراج یون‌های آلومینیم به کمک محلول اسیدی و فیلتراسیون، پ) رسوبدهی هیدروکسید آلومینیم به کمک قلیا و ت) کلسینه کردن رسوب در دمای بالای  $800\text{ }^\circ\text{C}$  به منظور تبدیل آن به گاما آلومینا [12] و [13]. گاما آلومینای میله‌ای شکل با طول 15 تا 20 نانومتر از یک کائولن موجود در کشور چین توسط یانگ و همکاران به روش رسوبدهی تولید شد [12] و صلاح الدین و همکاران گاما آلومینا با ابعاد 7/5 نانومتر را از یک کائولن آلمانی سنتز کردند [13]. اندازه ذرات گاما آلومینای به دست آمده با استفاده از نیترات آلومینیم (60 تا 70 نانومتر) به مراتب بزرگ‌تر از ذرات محصول تولید شده از طریق استخراج از متا کائولن است. این ماده توانایی بسیار مناسبی در جذب عوامل رنگ‌زا دارد و به خوبی نشان داده شده است که جذب متیلن بلو بر روی گاما آلومینا به صورت تک لایه‌ای است [14 و 15]. به عبارت بهتر میزان جذب متیلن بلو می‌تواند معیاری برای ارزیابی سطح ویژه گاما آلومینا باشد.

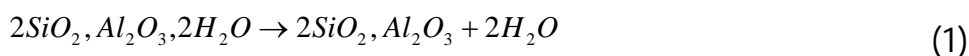
باید توجه کرد که ترکیب شیمیایی و مینرالی کائولن، کیفیت و کمیت گاما آلومینای سنتز شده را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. در ایران دو تولیدکننده و صادرکننده عمده کائولن فرآوری شده وجود دارد که تامین کننده انواع کائولن به صورت میکرونیزه و رشته‌ای می‌باشند. محصولات این تولیدکنندگان به عنوان مواد اولیه در تولید سرامیک، لعاب، لاستیک، سیمان سفید و بسیاری از محصولات دیگر به کار می‌روند. این دو واحد در شهرستان‌های مرند (در آذربایجان شرقی) و در تربت حیدریه (خراسان) قرار دارند. تجربیات



صنعتی نشان می‌دهد که کوارتز آزاد موجود در کائولن‌های ایران عمده تفاوت آن در مقایسه با کائولن‌های خارجی است. هدف از انجام این تحقیق سنتز نانو ذرات گاما آلومینا در دو محیط نرمال و امواج مافوق صوت است. جذب تک لایه‌ای متیلن بلو بر روی گاما آلومینا شرایطی را فراهم آورده است تا تغییرات سطح ویژه از طریق جذب عامل رنگ‌زا ارزیابی شود. در همین راستا، ابتدا امکان استفاده از تولیدات این دو شرکت برای سنتز گاما آلومینا به روش رسوب‌دهی بررسی خواهد شد و مرحله بعد تاثیر محیط سنتز بر مشخصات محصول بحث خواهد شد.

### مواد و روش‌ها

به منظور انجام آزمایشات و نیل به اهداف تحقیق از مواد مندرج در جدول (1) استفاده شده است. کائولن‌های مورد استفاده توسط دو شرکت خاک چینی ایران (A) و کائولن خراسان (B) تولید شده است. این دو کائولن سالیان متمادی است که استخراج و فرآوری می‌شوند. در حال حاضر این دو شرکت از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان کائولن در ایران بوده و تامین‌کننده بخش اعظمی از نیاز کشور به منظور استفاده در صنایع سرامیک هستند. آنالیز شیمیایی کائولن‌های مصرفی در جدول (2) ارائه شده است. برای انجام فرآیند استخراج آلومینیم ابتدا کائولن‌های انتخابی در یک کوره آزمایشگاهی در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  کلسینه و به متا کائولن مطابق واکنش زیر تبدیل شدند:



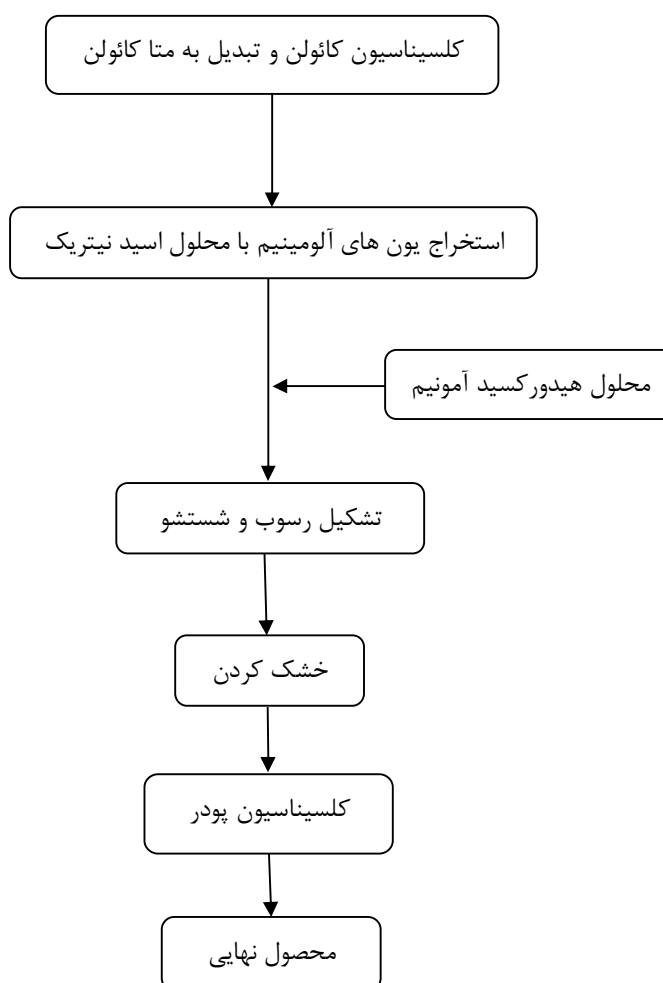
180 گرم از متا کائولن‌های تهیه شده در مرحله بعد در یک لیتر محلول اسید نیتریک 2 مولار حل و محلول حاوی یون‌های آلومینیم بعد از فیلتراسیون سوسپانسیون‌ها تهیه شدند. رسوب‌دهی آلومینا در شرایط متعارفی و محیط التراسوند به کمک محلول هیدروکسید آمونیم انجام شد. رسوبات حاصله بعد از جداسازی به کمک سانتریفیوژ در یک خشک‌کن آزمایشگاهی در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک و سپس در سه دمای 600، 700 و  $800^{\circ}\text{C}$  به منظور تعیین دمای مناسب، تبدیل بوهمیت به گاما آلومینا کلسینه شدند. فلوجارت تهیه گاما آلومینا در شکل (1) نشان داده شده است.

جهت بررسی رفتار حرارتی از تکنیک (DTA-TG (Model SII, Perkin Elmer, Santa Clara, CA, USA) در محیط اتمسفری با سرعت حرارت دهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  کمک گرفته شد. برای تعیین ساختار کریستالی از دستگاه XRD مدل Advance D8 ساخت شرکت بروکر آلمان در محدوده زاویه پراش 10 تا  $80^{\circ}$  درجه با اندازه گام 0/02 استفاده شد.

برای ارزیابی جذب، محلول آبی متیلن بلو با غلظت 20 میلی گرم در لیتر تهیه شد. 5 میلی گرم از پودرهای تهیه شده به 25 سانتیمتر مکعب از محلول رنگی اضافه و فرآیند جذب در مدت 2 ساعت در حالت اختلاط کامل انجام شد. بعد از انجام جذب، جاذب‌های مذکور به کمک دستگاه سانتریفیوژ جدا و غلظت متیلن بلو در محلول‌های اولیه و ثانوی به کمک دستگاه نور ماورای بنفش (UV-Vis, Jenway, 6705, UK) اندازه‌گیری و بازده جذب به کمک رابطه زیر محاسبه شد.

جدول 1. مواد مورد استفاده برای سنتز گاما آلومینا

ردیف	ماده شیمیایی	کاربرد	فرمول شیمیایی/ کد	شرکت تولید کننده
1	کائولن 1	سنتز پودر	-	مرد
2	کائولن 2	سنتز پودر	-	خراسان
3	اسید نیتریک	استخراج یون آلومینیم	HNO <sub>3</sub> 100443	Merck
7	آب مقطر	تهیه محلول و شست و شو	H <sub>2</sub> O	-
8	هیدروکسید آلومینیم	سنتز پودر	NH <sub>4</sub> (OH) 105426	Merck
9	متیلن بلو	ارزیابی سطح	31274356	Merck



شکل 1. فلوچارت سنتز گاما آلومینا به روش رسوبدهی



$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در این روابط  $C_0$  و  $C$  غلظت‌های متیلن بلو قبل و بعد از جذب بوده و  $R$  بازده جذب است. از تکنیک FTIR (Model Tensor 27, Broker, Germany) به منظور شناسایی نوع پیوندهای شیمیایی و همچنین تغییراتی که در پیوندها رخ می‌دهد، استفاده شد. برای انجام آنالیزهای میکروساختاری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, EOL 4401, Oxford, England) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (Model CM30, Philips, Nederland) استفاده گردید.

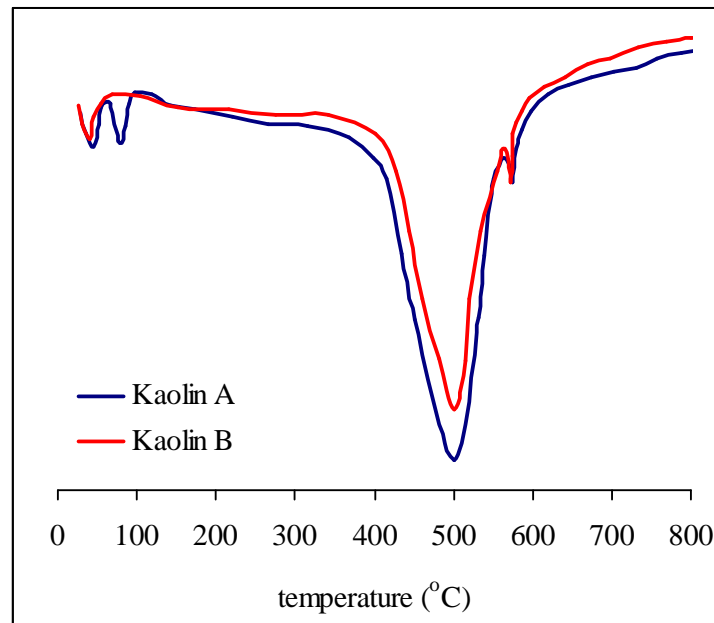
جدول 2. آنالیز شیمیایی کائولن‌های انتخابی

کائولن (B)	کائولن (A)	اکسید
61/0	63/0	SiO <sub>2</sub>
26/0	24/0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0/3	0/6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0/2	0/1	TiO <sub>2</sub>
0/5	1/2	CaO
0/2	0/6	MgO
0/2	0/4	Na <sub>2</sub> O
3/0	0/3	K <sub>2</sub> O
7/0	9/0	L.O.I (پرت حرارتی)

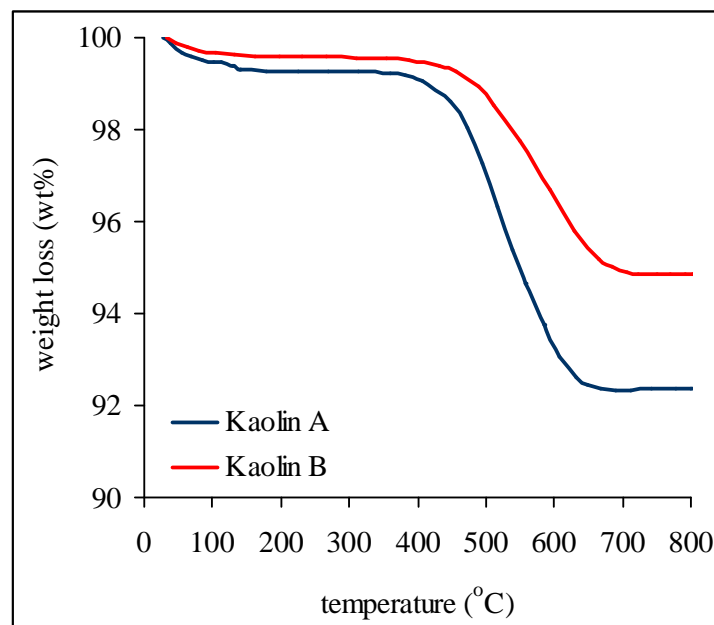
## نتایج و بحث

برای تعیین نوع واکنش‌هایی که در طول فرآیند کلسیناسیون در کائولن رخ می‌دهد، از تکنیک DTA و برای تعیین میزان پرت حرارتی از تکنیک TG استفاده شد. گراف DTA و TG کائولن‌های انتخابی در شکل (2) نشان داده شده‌اند. دیده می‌شود که در دماهای پایین‌تر از 100 درجه سانتیگراد آب فیزیکی کائولن خارج شده و این عمل نیازمند صرف انرژی است. از طرف دیگر در دمای 450 تا 650 °C واکنش گرماگیر تبدیل کائولینیت به متاکائولن رخ می‌دهد.

همان‌گونه که از منحنی TG مشخص است یک تغییر شدید در این محدوده دمایی در کائولن‌ها دیده می‌شود و این پرت حرارتی مربوط به خروج آب مولکولی از کائولینیت و ایلیت است. همچنین یک پیک گرماگیر در 573 درجه سانتیگراد بر روی منحنی مذکور وجود دارد که مربوط به تبدیل  $\alpha$  به  $\beta$  کوارتز است. دیده می‌شود وزن نمونه بعد از 700 °C تقریباً ثابت مانده و با افزایش آن تا 800 °C تغییر چندانی نمی‌کند. لذا دمای کلسیناسیون 800 °C برای تبدیل کائولن به متاکائولن به درستی انتخاب شده‌است. البته باید توجه شود که پرت حرارتی کائولن A بیش از پرت حرارتی کائولن B بوده که این امر می‌تواند ناشی از غنای مینرال‌های رس موجود در کائولن A باشد.



(الف)



(ب)

شکل 2. منحنی‌های (الف): DTA و (ب): TG کائولن‌های انتخابی

در انتخاب کائولن مناسب برای تولید گاما آلومینا باید به وجود یون‌های مزاحم از جمله یون‌های آهن توجه شود چرا که وجود این یون‌ها تبدیل گاما به آلفا آلومینا را تسریع می‌کنند. در صورت وجود آهن، رنگ سوسپانسیون اسیدی از شیری به صورتی تغییر رنگ می‌دهد. شکل (3) تصویر سوسپانسیون‌های متاکائولن‌های A و B را نشان می‌دهد. همان‌طوری که از شکل مشاهده می‌شود، کائولن A دارای اکسید آهن

بالایی بوده که همین عامل باعث تغییر رنگ سوسپانسیون هنگام استخراج یون‌های آلومینیم شده است. مقدار اکسیدهای کلسیم و منیزیم نیز در کائولن A بالا بوده و همین عوامل می‌تواند بر سنتز گاما آلومینا موثر باشد. با این وصف کائولن A برای سنتز آلفا آلومینا مناسب بوده و تحقیق برای تهیه گاما آلومینا با کائولن B ادامه خواهد یافت.

شکل (4) پراش XRD کائولن B را نشان می‌دهد. به‌طور مشخص می‌توان ملاحظه کرد که عمده مینرال‌های تشکیل دهنده این ماده کائولینیت، کوارتز، پیروفیلیت و ایلیت می‌باشند. همان‌طوری‌که اشاره شد وجود کائولینیت باعث تشکیل متا کائولن هنگام کلسیناسیون در دمای بالا خواهد شد. همچنین پیروفیلیت به همراه ایلیت می‌توانند تامین‌کننده بخشی از یون‌های آلومینیم هنگام استخراج باشند. کوارتز نیز به عنوان یک ماده تقریباً بی اثر عمل می‌کند.

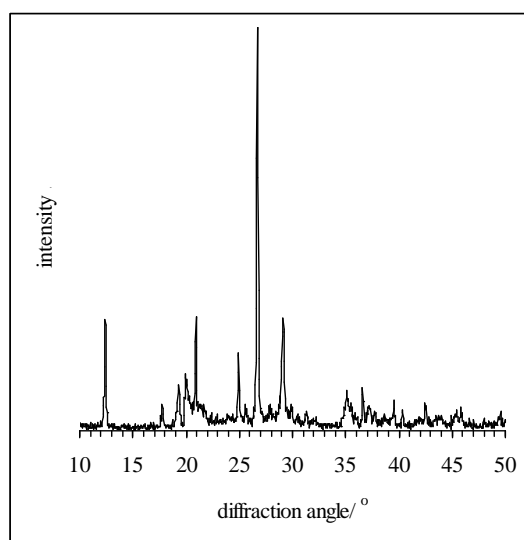


(ب)



(الف)

شکل 3. تصویر سوسپانسیون‌های متا کائولن برای استخراج آلومینا (الف): A و (ب): B



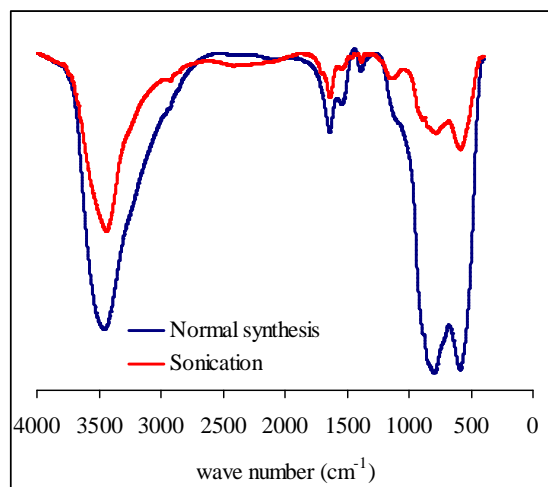
شکل 4. پراش XRD کائولن B

جدول (3) تاثیر محیط سنتز و دمای کلسیناسیون را بر بازدهی جذب عامل رنگ‌زا را نشان می‌دهد. همان طوری که قبلا ذکر شد بازدهی جذب مستقیما متأثر از سطح ویژه گاما آلومینا است [14]. دیده می‌شود که با افزایش دما کلسیناسیون بر بازدهی جذب متیلن بلو توسط پودر تهیه شده در شرایط نرمال افزوده می‌شود در حالیکه بازدهی برای پودر سنتز شده در محیط التراسوند با افزایش دمای کلسیناسیون افزایش یافته و به مقدار تقریبا ثابتی می‌رسد. به عبارت بهتر تهیه پودر در محیط التراسوند موجب کاهش دمای کلسیناسیون به اندازه  $100^{\circ}\text{C}$  می‌شود ضمن اینکه سنتز پودر در محیط التراسوند افزایش بازدهی جذب را به دنبال دارد.

جدول 3. اثر دمای کلسیناسیون بر بازدهی جذب عمل رنگ‌زا در محیط‌های نرمال و التراسوند

800 °C	700 °C	600 °C	شرایط سنتز
50/1	جذب مناسبی ندارد.	جذب مناسبی ندارد.	محیط نرمال
59/5	60/6	51/6	محیط التراسوند

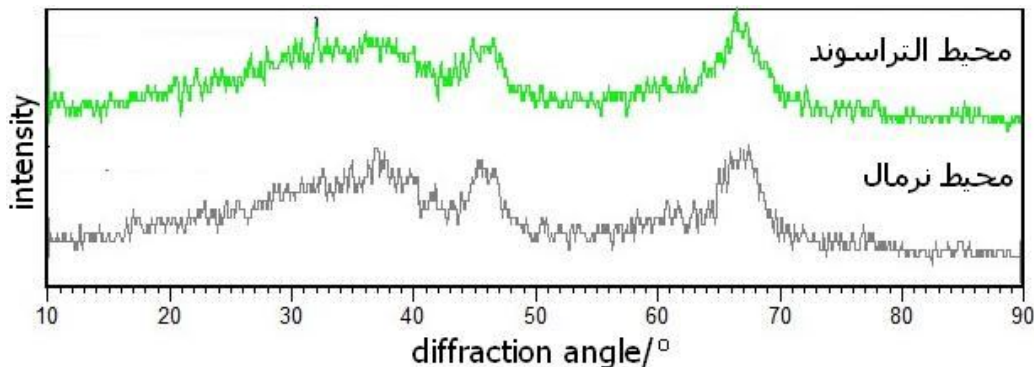
گراف‌های FTIR پودرهای سنتز شده با توجه به شرحی که قبلا ارائه گردید در شکل (5) نشان داده شده است. این گراف‌ها به وضوح باند مهمی را در محدوده عدد موج  $3200$  تا  $3500\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهند که مربوط به نوسانات گروه OH بوده و ناشی از تشکیل باند هیدروژنی است. پیک مشاهده شده در عدد موج  $1620\text{ cm}^{-1}$  موید آب جذب شده روی پودر است. ارتعاشات موجود در عدد موج  $400$  تا  $\text{cm}^{-1}$   $1000$  مربوط به نوسانات Al-O است. ارتعاشات موجود در عدد موج  $570$  تا  $770\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات O-Al-O است. پیک‌های موجود در محدوده عدد موج  $500$  تا  $750\text{ cm}^{-1}$  موید گروه‌های  $\text{AlO}_6$  بوده در حالیکه ارتعاشات در عدد موج  $800$  و  $890\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های  $\text{AlO}_4$  است. ارتعاشات موجود در عدد موج  $1380\text{ cm}^{-1}$  ناشی از گروه‌های  $\text{NO}_3^-$  است.



شکل 5. طیف‌های FTIR پودرهای تهیه شده در محیط‌های نرمال و التراسوند و کلسینه شده در دماهای بهینه



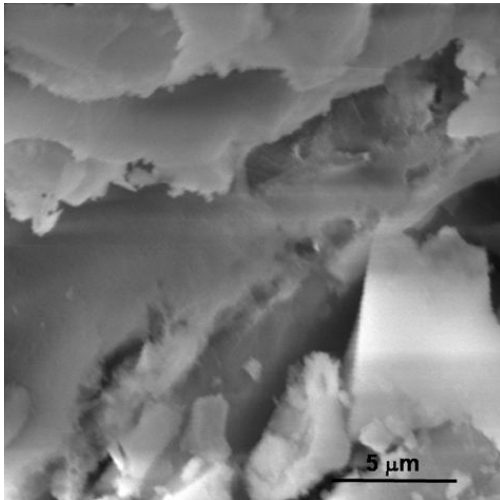
شکل (6) پراش‌های XRD پودرهای تهیه شده در محیط‌های نرمال و التراسوند و کلسینه شده در دماهای بهینه را نشان می‌دهد. مطابق ICPDS NO.82-1468 تشکیل فاز گاما آلومینا در نمونه‌ها اثبات می‌گردد. پیک‌های اصلی مشاهده شده در زاویه پراش 38، 46 و 66° مربوط به صفحات (311)، (400) و (440) هستند. این پیک‌ها به اندازه کافی پهن بوده و تشکیل نانو بلورها را نشان می‌دهند.



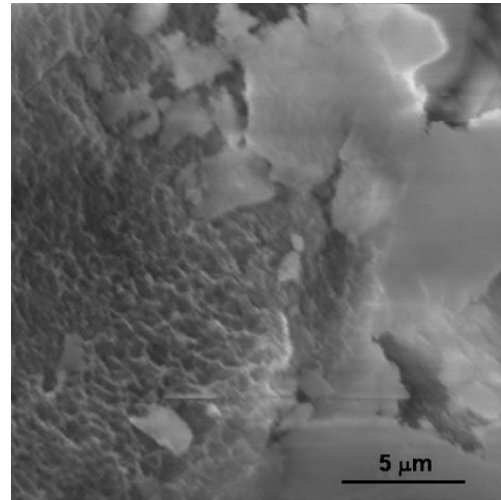
شکل 6. پراش XRD پودرهای تهیه شده در محیط‌های نرمال و التراسوند و کلسینه شده در دماهای بهینه

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر سنتز شده در محیط‌های نرمال و التراسوند و کلسینه شده در دماهای بهینه در شکل (7) نشان داده شده‌اند. به وضوح سطح ذرات و خلل قابل مشاهده بوده که به دلیل تبدیل از حالت هیدروکسید آلومینیم به فاز گاما است. باید توجه نمود که ذرات شکل نامنظم داشته و به هم چسبیده‌اند. اندازه ذرات تجمع یافته حداقل در حدود 10 میکرون است. اندازه بزرگ خلل باعث کاهش سطح ویژه پودر شده و در نتیجه بازدهی جذب این نمونه پایین است. تشکیل ذرات صفحه‌ای شکل واضح بوده و خلل با ابعاد نانومتری بر روی آن‌ها به سختی قابل مشاهده است. هر چند بازده جذب نسبت به پودری که در شرایط نرمال تهیه شده افزایش یافته اما اندازه صفحات حداقل 10 میکرون است. عامل بهبود بازده جذب کاهش اندازه خلل بوده که افزایش سطح ویژه را به دنبال دارد.

شکل (8) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری گاما آلومینای تولید شده در محیط التراسوند را نشان می‌دهد. به وضوح تشکیل ذرات کوچکتر از 25 نانومتر با شکل‌های نامنظم قابل مشاهده است. هر چند ذرات اکثراً دارای شکل چهاروجهی نامنظم و یا شبه کروی هستند اما در برخی از قسمت‌ها ذرات میله‌ای شکل با ضخامت چند نانومتر و طول بین 5 تا 25 نانومتر تشکیل شده‌اند. بدین ترتیب تولید پودر متخلخل در مقیاس نانو به اثبات می‌رسد. بر خلاف گاما آلومینای سنتز شده توسط یانگ و همکاران [12] و صلاح الدین و همکاران [13] که در آن ذرات به شکل سوزنی و میله‌ای هستند، شکل ذرات گاما آلومینای تولید شده با روش مذکور در این تحقیق به طرف شبه کروی متمایل است ضمن اینکه اندازه ذرات در همه آنها از 20 نانومتر کوچکتر است.

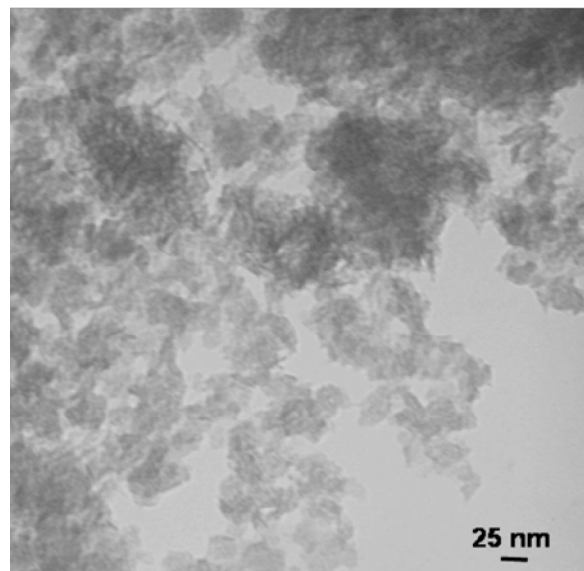


(ب)



(الف)

شکل 7. تصویر SEM پودرهای تهیه شده در محیط‌های (الف): نرمال و (ب): التراسوند و کلسینه شده در دماهای بهینه



شکل 8. تصویر TEM پودر تهیه شده در محیط التراسوند و کلسینه شده در دمای بهینه

### نتیجه گیری

در این تحقیق امکان سنتز گاما آلومینا از دو نوع کائولن موجود در ایران به روش رسوبدهی در محیط متعارفی و امواج مافوق صوت بررسی شد و کائولن موجود در منطقه خراسان برای نیل به این منظور مناسب تشخیص داده شد. نتایج آزمایشات نشان داد که سنتز گاما آلومینا در محیط التراسوند می‌تواند موجب افزایش بازدهی جذب عامل رنگ‌زا به میزان 20 درصد شده که می‌تواند ناشی از افزایش سطح ویژه باشد.



همچنین استفاده از محیط التراسوند می‌تواند موجب کاهش دمای کلسیناسیون به میزان  $100^{\circ}\text{C}$  شود. شکل ذرات گاماً آلومینای تولید شده با روش مذکور در این تحقیق شبه کروی بوده ضمن اینکه اندازه ذرات در همه آنها از 20 نانومتر کوچکتر است.

### تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران به انجام رسیده است. بدین وسیله نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود از شرکت مذکور را اعلام می‌دارند.

### فهرست علائم و نشانه‌ها

$C$ (mg/l)	غلظت متیلن بلو بعد از جذب
$C_0$ (mg/l)	غلظت متیلن بلو قبل از جذب
$R$	بازده جذب

### مراجع

1. Sun Z., Li B. Hu P. Ding F. Yuan F., Alumina Ceramics with Uniform Grains Prepared from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanospheres, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 688, Part A, 2016, pp 933-938.
2. Schafföner S., Dietze C., Steffen Möhmel S., Fruhstorfer J., Aneziris C.G., Refractories Containing Fused and Sintered Alumina Aggregates: Investigations on Processing, Particle Size Distribution and Particle Morphology, Ceramics International, Vol. 43(5), 2017, pp 4252-4262.
3. Demsash H.D., Mohan R., Steam Reforming of Glycerol to Hydrogen over Ceria Promoted Nickel-Alumina Catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 41(48), 2016, pp. 22732-22742.
4. Xua J., Ibrahim, A.R., Hu X., Hong Y., Sua Y., Wang H., Li J., Preparation of Large Pore Volume  $\gamma$ -Alumina and Its Performance as Catalyst Support in Phenol Hydroxylation, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 231, 2016, pp 1-8.
5. Zhang Y.X., Jia Y., Preparation of Porous Alumina Hollow Spheres as an Adsorbent for Fluoride Removal from Water with Low Aluminum Residual, Ceramics International, Vol. 42(15), 2016, pp 17472-17481.
6. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Toulhoat, H., Artacho, E., Structure and stability of aluminum hydroxides: a theoretical study. The Journal of Physical Chemistry B, 106, 2002, pp 5155-5162.
7. Ray, J.C., You, K.S., Ahn, J.W., Ahn, W.S., Mesoporous Alumina (I): Comparison of Synthesis Schemes Using Anionic, Cationic, and Non-ionic Surfactants, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 100, 2007, pp 183-190.
8. Zhang X., Li P., Yizhe Guo Y., Xiaomin Yang X., Yan T., Guo X., Li F., Preparation of Alumina Ultrafine Powders through Acrylamide, Starch and Glutaric Dialdehyde Mediated Sol-Gel Method, Ceramics International, Vol. 42(6), 2016, pp 6587-6594.
9. Jbara A.S., Othaman Z., Ali A. Ati A.A., Saeed, M.A., Characterization of  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Nanopowders Synthesized by Co-Precipitation Method, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 188, 2017, pp 24–29.

10. Sharma A., Amita Rani A., Singh A., Modi O.P., Gupta G.K., Synthesis of Alumina Powder by the Urea–Glycine–Nitrate Combustion Process: A Mixed Fuel Approach to Nanoscale Metal Oxides, *Applied Nanoscience*, Vol. 4, 2014, pp 315–323.

11. Saikia N.J., Bharali D.J., Sengupta P., Bordoloi D., Goswamee R.L., P.C. Saikia, P.C. Borthakur, Characterization, Beneficiation and Utilization of a Kaolinite Clay from Assam, India, *Applied Clay Science*, Vol. 24, 2003, pp 93-103.

12. Yang H., Liu M., Ouyang J., Novel Synthesis and Characterization of Nanosized  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from Kaolin, *Applied Clay Science*, 47, 2010, pp 438-443.

13. Salahudeen N., Ahmed A.S., Al-Muhtaseb A.H., Dauda M., Waziri S.M., Jibril B.Y., Synthesis of Gamma Alumina from Kankara Kaolin Using a Novel Technique, *Applied Clay Science*, 105-106, 2015, pp 170–177.

14. Shu Z., Li T., Zhou J., Chen Y., Yu D., Wang Y., Template-Free Preparation of Mesoporous Silica and Alumina from Natural Kaolinite and Their Application in Methylene Blue Adsorption, *Applied Clay Science*, 102, 2014, pp 33–40.

15. Banerjee S., Kumar Gautam R., Jaiswal A., Chattopadhyaya M.C., Sharma Y.C., Rapid Scavenging of Methylene Blue Dye from a Liquid Phase by Adsorption on Alumina Nanoparticles, *RSC Advances*, 5, 2015, pp 14425–14440.