

## Atık Alüminyum Teneke Kutulardan Alümina Eldesi

Sevim ALIŞIR, Kübra ÖKMEN\*

<sup>1</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Samsun.

e-posta: sevimh@omu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7296-8318>

e-posta: kubraokmen44@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0547-7054>

Geliş Tarihi: 27.08.2019 ; Kabul Tarihi: 12.09.2019

### Öz

Bu çalışmada atık Alüminyum teneke kutularından alümina ( $Al_2O_3$ ) üretimi amaçlanmıştır. Alümina, camlardan polimerlere uzanan birçok malzeme grubuna kaplama veya katkı elemanı olarak eklenen bir bileşiktir. Malzemelerin mekanik dayanımını artırmasının yanı sıra, termal dayanımını ve korozyona karşı direncini de artırmaktadır. Bu nedenle biyomedikalden otomotiv sektörüne birçok alanda kullanılmaktadır. Bunun dışında yüksek sıcaklıklara maruz kalan yüksek sıcaklık seramiklerinin de ana bileşenidir. Yaptığımız çalışmada atık metal parçasından seramiğe bir yolculuk vardır. Çalışmamızın ilk kısmında atık teneke kutularından NaOH ilavesiyle  $Al(OH)_3$  elde edildi. Elde edilen beyaz toz  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  de 3 saat ısıtılma tabii tutuldu. Elde ettiğimiz ürünlerdeki oluşan fazları belirlemek için numunenin toz kristal XRD analizi, termal özelliklerini belirlemek için termal analizi yapılmıştır. XRD eğrisindeki piklerden metal atıktan hedeflediğimiz ürün olan alüminayı ürettiğimizi, ancak ürünün tek fazda olmadığını gözlemledik. Araştırmamızın ikinci kısmında saf  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  elde edebilmek için farklı boyutlardaki toz numunelere farklı sıcaklık programları uygulanacaktır. Böylelikle boyutun ve sıcaklığın faz dönüşüm sürecine etkisi araştırılacaktır.

### Anahtar kelimeler

“Alümina; Atık Teneke Kutular; Geri Dönüşüm; Alüminyum”

## Production of Alumina from Waste Aluminum Cans

### Abstract

In this study, it is aimed to produce alumina ( $Al_2O_3$ ) from the waste aluminum cans. Alumina enhances mechanical strength, thermal stability and corrosion resistance of the materials. Therefore, it is used as a doping or coating component in a wide range of materials from glass to polymers in many fields from biomedical to automotive industry. This article describes a journey from waste metal to ceramics. In the first part of our study,  $Al(OH)_3$  was obtained by the interaction of concentrated NaOH solution and waste cans. White powder product was heat treated at  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  for 3 hours to obtain alumina. Powder crystal XRD analysis of the sample was performed to determine the phases formed in the product. The XRD analysis shows that alumina is obtained from metal waste, but it is a mixture of alpha-, beta- and gamma-  $Al_2O_3$ . In the second part of our research, different heating programs will be applied to powder samples of different sizes in order to obtain pure  $\alpha\text{-}Al_2O_3$ . It is aimed to investigate the effect of size and temperature on the phase transformation process and to optimize the conditions for pure alumina production.

### Keywords

“Alumina; Waste Cans; Recycling; Aluminium”

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Alüminyum hafifliği, kolay işlenebilirliği, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, ucuz olması ve kolay temin edilebilmesi nedeniyle günümüzde demir ve

çelikten sonra en çok kullanılan metal olmuştur. Alüminyumun yaygın kullanıldığı alanlardan biride şüphesiz ambalaj sektörüdür. Dünyada kullanılan tüm içecek kutularının %80'i alüminyumdur.

Atık alüminyum kutular, çevre kirliliğine neden olan çöplerin önemli kısmını oluşturmaktadır. Bunların geri dönüşümü sürdürülebilir sanayi, çevre ve enerji açısından ekonomik ve ekolojik olarak vazgeçilmez hale gelmiştir. Çalışmamızın amacı atık alüminyum kutulardan alümina elde etmektir.

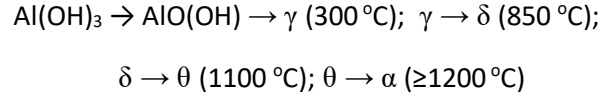
Alümina ( $Al_2O_3$ ) endüstride birçok alanda yaygın olarak kullanılan bir maddedir. Yüksek sıcaklıklara ve kimyasallara karşı dayanıklı olması nedeniyle, özellikle seramik ve biyomedikal sektöründe karşımıza çıkan temel bileşenlerden biridir. Endüstride  $Al_2O_3$ , yüksek enerjiler harcanarak Bayer prosesi ile üretilmektedir (Martin *et al.* 1993). Bu yöntemde boksit mineralinden çıkılarak  $Al_2O_3$  elde edilir.

$Al_2O_3$  temelde oksijenlerin yüzey merkezli kübik sistem (YMK) ve sıkı istiflenmiş hegzagonal sistemi (SPH) oluşturacak şekilde düzenlendiği iki kristal örgüye sahiptir. YMK sistemde  $Al^{+3}$  katyonları tetrahedral ve oktahedral boşluklarda konumlanmıştır. Ancak SPH yapıda ise sadece oktahedral boşluklarda yer almaktadır. Katyonların kristal örgü içerisindeki yerleşimindeki değişimler, farklı Kristal formları (polimorf) oluşturmaktadır. Oksijenlerin YMK örgü sistemini oluşturduğu yapı,  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\delta$ - ve  $\theta$ -  $Al_2O_3$  ara fazlarını içerebilir. SPH yapı ise  $\chi$ -,  $\kappa$ - ve  $\alpha$ - $Al_2O_3$  fazlarını içerebilir. Hem YMK hem de SPH yapılarıdaki tüm polimorfların en kararlısı  $\alpha$ - $Al_2O_3$  fazıdır.

$\alpha$ - $Al_2O_3$  yüksek erime noktası, termal kararlılık, sertlik ve yüksek kimyasal inertliği ile ilgi çekmektedir. Diğer ara fazlar ise yarı kararlıdır. Yüksek yüzey alanı ve katalitik aktiviteleri ile dikkat çeken bu fazlar ise (özellikle  $\gamma$ -  $Al_2O_3$ ) sanayide birçok alanda adsorban, katalizör, kaplama materyali ve aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Seramik malzemelerin en önemlisi olan  $\alpha$ - $Al_2O_3$  ise, mekanik, elektrik ve optic özelliklerinden dolayı, makine bileşenleri, refrakter malzemeler, optik malzemeler veya biyomedikal gibi birçok alanda yaygın kullanıma sahiptir (Ravanchi *et al.* 2015).

$\alpha$ - $Al_2O_3$  ve diğer fazların üretimi sürecinde ara ürün olarak  $Al(OH)_3$  (gibbsite) ve  $AlO(OH)$  (boehmite)

oluşur. Bu iki ürünün kontrollü kalsinasyonu ile arzu edilen faz elde edilir.



Faz dönüşümlerinin en önemli özelliği tersinmez olmasıdır. Ayrıca parçacık boyutu, ısıtma hızı, ortamda bulunan safsızlıklar ve kullanılan atmosfer bu dönüşümlerde etkili olan önemli parametrelerdir.

Örneğin  $\gamma$ - $Al_2O_3$  800 °C' nin üzerinde kalsine edilirse  $\delta$ -  $Al_2O_3$  fazına,  $\delta$ -  $Al_2O_3$ ' de 1000 °C' nin üzerinde  $\theta$ -  $Al_2O_3$ 'e dönüştüğü, 1100 °C' nin üzerinde ise  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  oluşmaktadır. Ancak ortamda %3 platinin olması durumunda dönüşüm sıcaklığı 1100 °C' nin altına düştüğü belirlenmiştir (Gitzen 1970).

Literatürde, sol-jel (Rogajan *et al.* 2011) ve hidrotermal yöntemler (Suchanek 2010) kullanılarak  $Al_2O_3$  üretimi için alternatif yollar araştırılmaktadır.

Juárez ve arkadaşları iki farklı yöntem (glasiyel asetik asit ve hidroklorik asit) kullanarak alüminyum atık kutulardan  $\alpha$ - $Al_2O_3$  üretmeye çalışmıştır. Çalışmada teneke kutuların glasiyel asetik asit ile reaksiyonu sonucunda elde edilen alüminyum asetatın kalsinasyonu ilk yöntemi oluşturmaktadır. İkinci yöntem olarak da teneke kutular hidroklorik asit ile etkileştirilmiş, elde edilen  $AlCl_3$ ' ün NaOH ile reaksiyonu sonucunda oluşan alüminyum hidroksitin kalsinasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Her iki yöntemle elde edilen ürünün saf  $\alpha$ - $Al_2O_3$  olmadığı belirlenmiştir. Ancak 54-58 nm boyutunda nano kristal  $Al_2O_3$ 'nin üretildiği raporlanmıştır.

França ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada alüminyum atık kutular hidroklorik asit ile etkileştirilerek  $AlCl_3$  elde edilmiş. Bu ürün iki ayrı parçaya ayrılarak biri amonyum hidroksit, diğeri sodyum hidroksit ile muamele edilmiştir. Her iki çözüldüden elde edilen alüminyum hidroksitin kalsinasyonu üzerine odaklanılmıştır. Elde edilen ürünün  $\gamma$ - $Al_2O_3$  olduğu belirlenmiştir. Katalizör olarak kullanılabilecek ürünün, yüzey alanı ve azot

adsorbsiyonu araştırılarak raporlanmıştır (França *et al.* 2016).

Yapılan çalışmadaki amaç, atık Alüminyum kutulardan bazik ortamda çöktürme yöntemi ile  $Al_2O_3$  üretmektir. Çalışma, atık olarak görülen teneke kutuların düşük maliyetle geri dönüşümünün yapılması, yeniden kullanılabilen hammadde haline getirilmesi ve sıfır atık kapsamında doğal dengeye katkıda bulunması nedeniyle önem taşımaktadır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan teneke kutular geri dönüşüm kutusundan, NaOH ise Aldrich firmasından temin edilmiştir. Hazırlanan numunelerin FT-IR analizleri, Perkin Elmer Spectrum TwoFT-IR spektrometresi marka cihazı ile  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  aralığında oda sıcaklığında ATR tekniği kullanılarak yapıldı.  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar statik hava atmosferindeki ( $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$ ) termal davranışları Shimadzu DTG-60 thermal analyzer cihazı ile belirlenmiştir. Ürünlerin toz kırınım desenleri Rigaku marka toz XRD cihazı ile  $20-80^\circ$  aralığında ( $2^\circ/\text{dak.}$ ) alınmıştır.

### 2.2. Metot

Geri dönüşüm kutusundan temin edilen alüminyum kutular, boya ve iç kaplama polimerinin çıkarılması için asetik asit ile muamele edildikten sonra çok ince parçalar halinde kesilmiştir. 2 gram atık ve 30mL derişik NaOH çözeltisi teflon kaba konularak çelik kap içerisine yerleştirildi. Etüvde  $170\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 5 saat bekletilerek beyaz  $Al(OH)_3$  çökeltisi elde edildi. Birkaç kez damıtılmış suyla yıkandı. Çökelti süzüldü,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutuldu. Daha sonra 200 mikron açıklığa sahip eleğin altında kalan numune, fırında  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de statik hava atmosferinde 5 saat bekletildi.

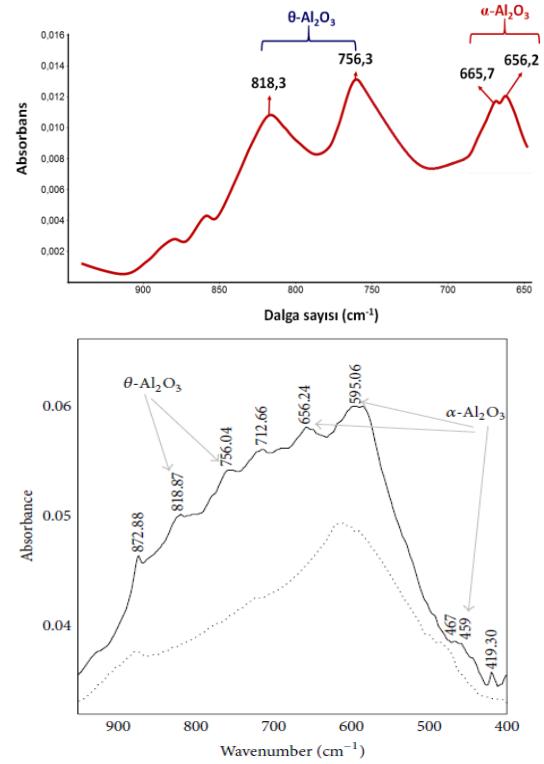
## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. FT-IR sonuçları

FT-IR spektrumunda  $Al_2O_3$  polimorfları arasındaki dönüşüm  $400-1000\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki piklerden belirlenir.  $\alpha-Al_2O_3$ , oktahedral yapıdaki Al-O bağının gerilme titreşimine atfedilen  $459$ ,  $595$  ve  $656\text{ cm}^{-1}$  deki üç pik ile tanınmaktadır. Diğer  $Al_2O_3$

polimorflarına ait bantlar  $720 - 1072\text{ cm}^{-1}$  aralığında yayvan pikler halinde gözlenir (Djebaili *et al.* 2015). Elde ettiğimiz ürünün oda koşullarında katı formda ATR tekniği ile alınan FT-IR spektrumunun  $600-950\text{ cm}^{-1}$  aralığı büyütülerek Şekil 1' de verilmiştir.

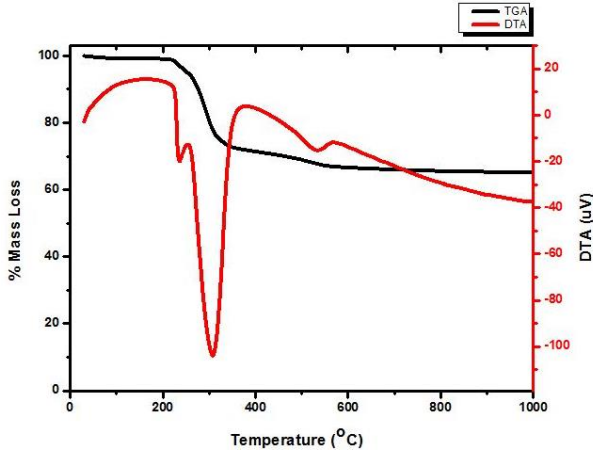
$656\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen pikler  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $750$  ve  $800\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler ise ürün içerisinde  $\theta-Al_2O_3$ 'nin varlığını göstermektedir (Şekil 1a). Belirlenen değerlerle, Djebaili ve arkadaşlarının bulduğu sonuçlar oldukça uyumludur (Şekil 1b).



Şekil 1. a) Ürünün FT-IR spektrumu, b)  $Al_2O_3$  polimorflarının FT-IR spektrumu (Djebaili *et al.* 2015)

### 3.2. Termal analiz sonuçları

Atık teneke parçalarının NaOH ile etkileşiminden elde edilen çökeltinin termal analizi yapılmış elde edilen eğriler Şekil 2' de verilmiştir.



**Şekil 2.** Bazık ortamda elde edilen çökeltilinin (kalsinasyon öncesi) termal analiz eğrileri

TGA eğrisinden ~600 °C' ye kadar kütle kaybı olduğu görülmektedir. %34,69' luk kütle kaybı  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (gibbsite) ve  $\text{AlO}(\text{OH})$  (boehmite)' in yapısındaki suyun uzaklaşmasına aittir. 853 °C' deki DTA eğrisinde gözlenen hareketin nedeni ise  $\gamma \rightarrow \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dönüşümüne atfedilebilir. Cihazımız 1000 °C' ye kadar çıkabildiği için diğer dönüşümleri gözlemlenmemiştir.

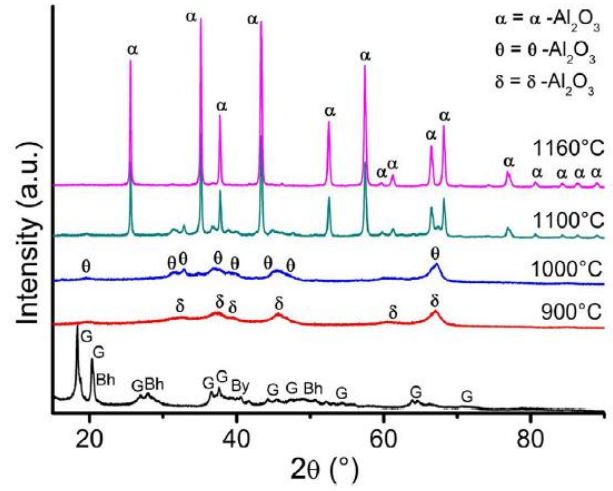
### 3.3. XRD sonuçları

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için kırınım desenleri bir nevi parmak izi gibidir. Juárez ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada alüminanın farklı

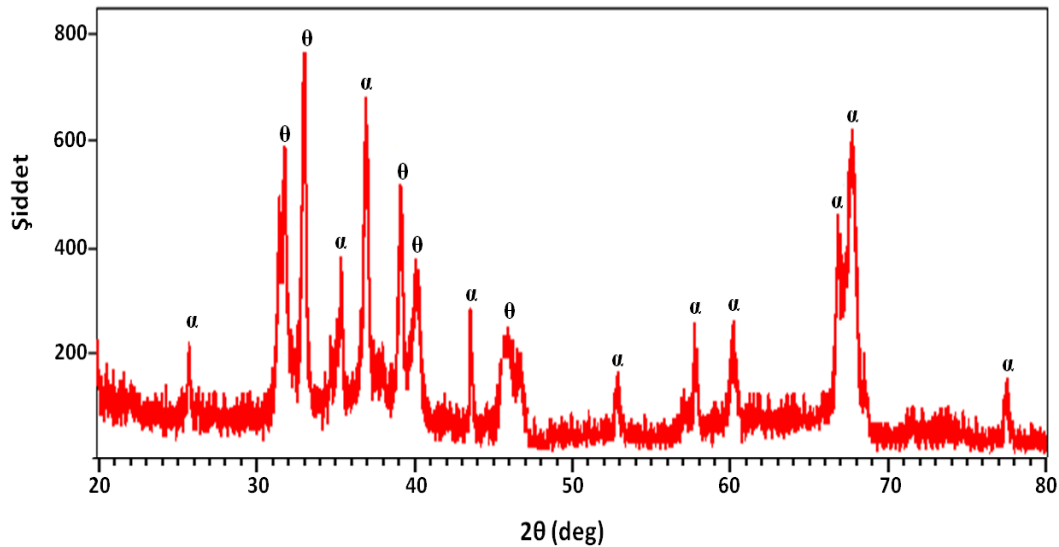
polimorflarına ait XRD kırınım desenleri Şekil 3' de verilmiştir.

Çalışmamızda teneke kutulardan elde edilen kalsine ürünün XRD eğrisi ise Şekil 4' de verilmiştir.

Ürünün XRD kırınım deseni, cihazın kütüphanesindeki diğer alümina fazları ile karşılaştırıldığında  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'nin karışımı olduğu belirlenmiştir. Bu verilerin Literatürdeki verilerle (Şekil 3) uyumlu olduğu görüldü.



**Şekil 3.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ' ün farklı polimorflarına ait XRD kırınım desenleri (Juárez *et al.*, 2018)



**Şekil 4.** Bazık ortamda çöktürme ile elde edilen kalsine edilmiş ürünün XRD kırınım deseni

## 4. Sonuç

Sıfır atık kapsamında yapmış olduğumuz çalışma sonucunda, geri dönüşüm kutularından temin edilen metalik malzemedен, araştırmalarda hammadde olarak kullanabilecek alüminayı üretilmiştir.

Metalden seramiğe olan bu yolculuk sonunda üretilen toz ürün farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Alınan FT-IR spektrumu ve XRD kırınım deseninden, 1200 °C' de 5 saat süre ile kalsine edilen son ürünün  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' nın karışımı olduğu belirlenmiştir.

Günümüzde birçok alanda kullanılan alüminayı atıkların geri dönüşümü ile düşük maliyetle elde etmiş olma açısında bu çalışma önem taşımaktadır.

Yapılan literatür taramalarında, son yıllarda benzer çalışmalara odaklanıldığı, ancak ülkemizde henüz böyle bir çalışma olmadığı tespit edilmiştir.

Araştırmamızın ikinci kısmında saf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yı elde edebilmek için farklı boyutlardaki toz numunelere farklı sıcaklık programları uygulanacaktır. Böylelikle boyutun faz geçiş sıcaklığı üzerine etkisi araştırılacaktır.

## 5. Kaynaklar

1. Djebaili, K., Mekhalif, Z., Boumaza, A., Djelloul, A., 2015. "XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Grown on PM2000 Alloy" *Journal of Spectroscopy*, Article ID 868109.
2. França Adans Y, Rosa Martins A, Estevam Coelho R, Francisco das Virgens C, Daniela Ballarinid A, Santos Carvalho L. A. 2016 "Simple way to produce  $\gamma$ -alumina from aluminum cans by precipitation reactions", *Materials Research*, **19**, 977–982.
3. Gitzen, W.H. 1970. "Alumina as a Ceramic Material" *American Ceramic Society*, Columbus, OH, USA.
4. Juárez, R. L., Perez, N. R., Juache, T. P., Cristobal, O.H., López S. Y. R., 2018. "Synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from aluminum cans by wet-chemical methods" *Results in Physics*, **11**, 1075–1079.
5. Martin ES, Weaver ML., 1993. "Synthesis and properties of high purity alümina" *American Ceramic Society Bulletin*, **72**, 71–77.
6. Rogoan R, Andronescu E, Ghişulică C, Vasile BS., 2011. "Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method" *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, **73**, 67–76.
7. Suchanek WL., 2010. " Hydrothermal synthesis of alpha alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders: study of the processing variables and growth mechanisms", *Journal of the American Ceramic Society*, **93**, 399–412.
8. Takht Ravanchi M, Rahimi Fard M, Fereidoon Yaripour SF. 2015. " Effect of calcination conditions on crystalline structure and pore size distribution for a mesoporous alümina" *Chemical Engineering Communications*, **202**, 493–509.