



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ

Μεταπτυχιακή Διατριβή - Συνθετική

**Ανασκόπηση μεθόδων για την ανάκτηση Γερμανίου (Ge)
και Γαλλίου (Ga) από ιπτάμενη τέφρα**

ΑΝΤΩΝΙΟΥ ΧΡΥΣΟΥΛΑ

Χημικός

Επιβλέπων Καθηγητής Ε. Διαμαντόπουλος

**Απρίλιος 2003
ΧΑΝΙΑ**

TA
455
.855
As
2003

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	
Εισαγωγή	1
1. Ιπτάμενη τέφρα	2
1.1. Γενικά	2
1.2. Γενικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας	2
1.3. Χρήσεις ιπτάμενης τέφρας	6
2. Γερμάνιο	7
Φυσικές και χημικές ιδιότητες του γερμανίου	7
Χρήσεις γερμανίου	8
3. Γάλλιο	9
Ιδιότητες του γαλλίου	9
Χρήσεις του γαλλίου	10
4. Μέθοδοι διαχωρισμού γερμανίου	11
4.1. Επίπλευση	11
4.2. Καταβύθιση	13
4.3. Εκχύλιση σε οργανική φάση	13
4.4. Προσρόφηση σε ρητίνη ή πηκτή	14
4.5. Cloud point extraction	18
4.6. Διαχωρισμός με υγρές μεμβράνες	21
Μέθοδοι ανίχνευσης του γερμανίου	23
5. Μέθοδοι διαχωρισμού γαλλίου	24
5.1. Εκχύλιση με διαλύτη	24
5.2. Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό	25
5.3. Ιοντοεναλλαγή	26
6. Συμπεράσματα	29
7. Βιβλιογραφία	30

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή την εργασία γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθόδων διαχωρισμού του γερμανίου και του γαλλίου από δείγματα ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, παρουσιάζονται οι ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας και των στοιχείων γαλλίου και γερμανίου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την επιλογή του θέματος, για την ουσιαστική συμβολή και την πολύτιμη καθοδήγηση του.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το γερμάνιο και το γάλλιο είναι δύο στοιχεία που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία των ημιαγωγών και των ηλεκτρονικών συσκευών. Βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σε ορυκτά και συχνά ανακτούνται από τις διαδικασίες επεξεργασίας τους. Τα τελευταία χρόνια έχει βρεθεί ότι μια καλή πηγή γερμανίου και γαλλίου είναι και η ιπτάμενη τέφρα.

Ιπτάμενη τέφρα είναι υαλόμορφα σωματίδια (διαμέτρου 0.5-100 μm) που προέρχονται από την καύση του άνθρακα στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της είναι παρά πολύ ευμετάβλητες καθώς εξαρτώνται από την πηγή του άνθρακα.

Λόγω της μεγάλης εμπορικής αξίας του γερμανίου και του γαλλίου έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για την ανάκτηση τους από την ιπτάμενη τέφρα. Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η επίπλευση, η προσρόφηση σε ρητίνη, η εκχύλιση με οργανικό διαλύτη και η εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό.

Σε αυτή την εργασία γίνεται ανασκόπηση των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του γερμανίου και του γαλλίου από την ιπτάμενη τέφρα.

Στην Ισπανία η ετήσια κατανάλωση άνθρακα για παραγωγή ενέργειας ανέρχεται στους 7200 Mt και η εκχύλιση σε ιπτάμενη τέφρα είναι της τάξης 1500 Mt το χρόνο, η οποία αντιστοιχεί να παράγει το εκόσμο χρόνο 1997. Στην Αμερική η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας είναι γύρω στους 1 Mt/yr.

1.2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΗΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες αυτές της βιομηχανικού σφαιρίσιμου γενικά είναι πολύ ευμετάβλητες καθώς εξαρτώνται από την πηγή του άνθρακα, το μέγεθος των σωματιδίων, τη διαδικασία καύσης του άνθρακα και το βαθμό αποπύκνωσης (Γιαννής κτ αλ. 1998). Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από πολλά μικρά υαλόμορφα σωματίδια (διαμέτρου 0.5-100 μm) με σημαντικά

1. ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ

Με την καύση του άνθρακα στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας παράγεται ένας αριθμός από υπολείμματα (τέφρα, ιπτάμενη τέφρα, λάσπη στους καυστήρες και λάσπη από αποθειομένο αέριο καύσιμο). Η σχετική ποσότητα του κάθε υπολείμματος εξαρτάται από τη διαμόρφωση του εργοστασίου και τις διαθέσιμες συσκευές για τον έλεγχο των εκπομπών.

Κατά τη διάρκεια της καύσης του άνθρακα ελευθερώνονται ιχνοστοιχεία από την οργανική και την ανόργανη ύλη. Τα σωματίδια της στάχτης σχηματίζονται μέσω μιας πολύπλοκης διαδικασίας η οποία περιλαμβάνει τήξη, εξάτμιση, συμπύκνωση και συγχώνευση. Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας επηρεάζει την συγκράτηση των ιχνοστοιχείων στη συσκευή καθαρισμού του αερίου, οπότε τα μικρότερα σωματίδια είναι πιθανότερο να ξεφύγουν. Η ιπτάμενη τέφρα συλλέγεται με ηλεκτροστατική κατακρήνη και αποτελεί το 70% του συνολικού ποσού των υπολειμμάτων που παράγονται από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας τα οποία χρησιμοποιούν άνθρακα για την καύση.

Στην Ισπανία η ετήσια κατανάλωση άνθρακα για παραγωγή ενέργειας ανέρχεται στους 7200 Mt και η απόδοση σε ιπτάμενη τέφρα φτάνει τους 1500 Mt το χρόνο, η οποία αναμένεται να αυξηθεί τα επόμενα χρόνια (*Miner, 1994*). Στην Αμερική η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας είναι γύρω στους 3 Mt/yr.

1.2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες αυτού του βιομηχανικού αποβλήτου, γενικώς, είναι πολύ ευμετάβλητες, καθώς επηρεάζονται από την πηγή του άνθρακα, το μέγεθος των σωματιδίων, τη διαδικασία καύσης του άνθρακα και το βαθμό αποσύνθεσης (*Fytianos, et al, 1998*). Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από πολλά μικρά υαλόμορφα σωματίδια (διάμετρος 0,5-100 μm) με σημαντικά

σφαιρικό χαρακτήρα, ως ένα καθαρά κρυσταλλικό υλικό ή ως ένα περισσότερο άμορφα κρυσταλλωμένο κεραμικό, που εξαρτάται από τη σύστασή της.

Η ιπτάμενη τέφρα επειδή αποτελείται από μερικά κύρια στοιχεία και μεγάλο αριθμό ιχνοστοιχείων, π.χ. Ga, Ge, In, Tl (*Tsuboi, et al, 1990,1991*), μπορεί να θεωρηθεί μια δυναμική πηγή μετάλλων. Η χημική σύσταση ενός δείγματος ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζεται στον πίνακα 1.2.1.

Πίνακας 1.2.1. Χημική σύσταση ενός δείγματος ιπτάμενης τέφρας (*Fermo, et al, 1999*).

Στοιχείο	Συγκέντρωση (μg/g)
Ca	132000 ± 6000
K	6700 ± 2200
Zn	28500 ± 1200
P	19000 ± 3000
Pb	10500 ± 500
Fe	9900 ± 300
Ti	7900 ± 400
Sn	2300 ± 80
Cu	1200 ± 50
Ba	1100 ± 110
Sb	1100 ± 30
Cr	820 ± 50
Cd	250 ± 12
Mn	345 ± 25
Sr	260 ± 10
Rb	255 ± 10
Ag	189 ± 7
Zr	78 ± 5
Ni	53 ± 10
Se	30 ± 7
Mo	19 ± 3
Tl	< 40
Th	< 25
U	< 20

Τα μέταλλα που είναι σε ίχνη, παρόλο που είναι ένα σχετικά μικρό κλάσμα της ιπτάμενη τέφρας, έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της συσσώρευσης τους, του μεγάλου χρόνου ζωής και της υψηλής τοξικότητας

στον άνθρωπο, τα φυτά και τα ζώα διαμέσου του αέρα, του νερού και του εδάφους.

Με βάση το περιεχόμενο σε CaO οι ιπτάμενες τέφρες μπορούν να καταταχθούν σε δύο ομάδες:

- Ομάδα υψηλού-CaO. Αυτές οι ιπτάμενες τέφρες χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλό περιεχόμενο σε CaO (περίπου 6 %) και SiO₂ (57 %).
- Ομάδα χαμηλού-CaO. Αυτές οι ιπτάμενες τέφρες χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλό περιεχόμενο σε CaO (περίπου 3 %) και SiO₂ (54-56 %).

Στους πίνακες 1.2.2. και 1.2.3. παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κύριων και ιχνοστοιχείων αντίστοιχα.

Πίνακας 1.2.2. Συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων στις δύο ομάδες ιπτάμενων τεφρών, σε % κατά βάρος.

Sample	High-CaO fly ashes			Low-CaO fly ashes				
	21	67	68	30	66	69	70	129
C	5.5	6.1	5.3	5.9	9.5	3.7	1.8	
SiO ₂	56.7	57.1	57.0	61.6	59.5	60.2	62.6	54.5
Al ₂ O ₃	18.8	19.4	19.8	19.2	18.8	21.0	17.7	23.6
CaO	6.4	6.5	5.9	3.0	3.3	3.3	3.2	3.6
Fe ₂ O ₃	3.8	4.0	4.1	3.9	4.4	4.6	4.8	4.3
K ₂ O	3.3	3.6	3.7	3.3	3.3	3.4	3.6	3.8
S	1.2	1.5	1.3	1.1	1.5	0.9	1.0	1.1
MgO	0.8	0.9	0.8	0.6	0.7	0.7	0.9	0.6
Na ₂ O	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6
P ₂ O ₅	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5
TiO ₂	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6

Πίνακας 1.2.3. Συγκεντρώσεις των στοιχείων σε ιχνοποσότητες στους δύο τύπους ιπτάμενης τέφρας, σε µg/g.

Sample	High-CaO fly ashes			Low-CaO fly ashes				
	21	67	68	30	66	69	70	129
As	702	600	833	808	841	783	564	955
B	145	162	148	339	138	236	89	
Ba	398	399	410	384	387	405	356	433
Be	13	12	14	14	13	13	12	13
Bi	6	8	10	7	8	9	7	5
Cd	25	23	28	15	21	18	13	24
Co	31	31	28	58	41	35	32	53
Cr	125	138	145	137	131	141	129	155
Cs	175	187	195	182	174	170	175	240
Cu	247	252	255	271	283	242	275	392
Ga	186	197	221	155	175	161	149	320
Ge	289	292	313	277	244	235	194	420
Hf	5	6	5	8	6	6	6	6
Hg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-
Li	188	188	182	185	182	197	182	238
Mo	85	99	108	123	134	110	121	135
Nb	15	20	18	19	20	23	17	29
Ni	1147	1288	1178	1958	1991	1608	1753	2298
Pb	7130	6404	6869	2767	4860	3748	3931	4796
Rb	197	204	210	196	191	197	208	302
Sb	592	590	672	633	513	467	330	381
Sc	12	12	11	17	13	16	11	36
Se	6	<0.1	<0.1	8	15	4	2	19
Sn	55	61	73	43	59	73	50	67
Sr	101	103	105	98	95	102	94	102
Ta	1	2	3	2	3	3	2	5
Th	20	22	21	25	18	21	20	9
Tl	15	19	20	14	13	13	12	18
U	12	12	12	16	14	14	13	2
V	3302	3896	4249	5458	5791	5037	4589	6256
W	47	54	61	60	58	69	61	80
Y	37	36	36	41	37	42	37	44
Zn	6508	5675	6878	3922	5004	4304	3951	7230
Zr	133	132	126	135	130	147	143	162
Ce	96	96	91	102	93	98	92	133
Dy	7	8	7	9	7	8	7	133
Er	2	3	2	2	2	3	3	9
Eu	2	2	2	2	2	1	2	3
Gd	9	9	10	11	10	11	10	2
Ho	1	1	1	1	1	2	1	14
La	46	45	44	50	45	46	45	2
Lu	1	1	1	1	1	1	1	72
Nd	50	46	45	52	45	49	47	68
Pr	11	11	11	12	11	12	11	17
Sm	9	8	8	8	9	9	8	10
Tb	1	1	1	1	1	1	1	2
Tm	1	1	1	1	1	1	1	1
Yb	4	4	4	4	3	5	4	4

1.3. ΧΡΗΣΕΙΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας συνεχώς αυξάνει και η διάθεση της είναι ακριβή. Το υλικό αυτό αποτίθεται σήμερα σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους για λόγους προστασίας του περιβάλλοντος και αποτελεί ένα στερεό απόβλητο, συχνά μάλιστα ιδιαίτερα προβληματικό (Bignoli, et al, 1985).

Η εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας στη βιομηχανία τσιμέντου, κεραμικών και σε ασφατικό μίγμα ως ανόργανο γέμισμα έχουν αποδειχθεί πολύ ωφέλιμες λύσεις για την επαναχρησιμοποίησή της. Ένας εναλλακτικός τρόπος είναι ο διασκορπισμός της ιπτάμενης τέφρας σε αγροτικές καλλιέργειες ως σταθεροποιητής εδάφους. Η απόθεση της στο έδαφος, παρόλο που είναι λιγότερο κατάλληλη λόγω του υψηλότερου κόστους εξαιτίας της μεταφοράς από την πηγή, έχει βρεθεί ότι αναδεικνύει τις ιδιότητες του εδάφους και ίσως βοηθάει στην ανάπτυξη των φυτών.

Τα ιχνοστοιχεία που υπάρχουν στην ιπτάμενη τέφρα μπορούν να εκλουστούν και να ρυπάνουν τα εδάφη, καθώς και τις πηγές επιφανειακού και υπόγειου νερού. Για αυτούς τους λόγους τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη σημασία στη μελέτη αυτών των ιχνοστοιχείων καθώς είναι πολύ σημαντικά για την προστασία του περιβάλλοντος. Επίσης έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες που περιλαμβάνουν και μελέτες για την ανάκτηση από αυτή χρήσιμων μετάλλων (π.χ. Fe, Al), μεταξύ των οποίων και ιχνοστοιχείων όπως το γερμάνιο (Torrey, 1978).

2. ΓΕΡΜΑΝΙΟ

Φυσικές και χημικές ιδιότητες του γερμανίου

Το γερμάνιο σπάνια σχηματίζει δικά του ορυκτά που το περιέχουν σε συγκέντρωση παραπάνω από 10000 ppm. Συνήθως εμφανίζεται σαν πρόσμιξη στα μεικτά θειούχα μεταλλεύματα και στο ορυκτό κάρβουνο, από όπου κυρίως παραλαμβάνεται σαν παραπροϊόν κατεργασίας ή καύσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέση τιμή της περιεκτικότητας του στη λιθόσφαιρα είναι $7 \times 10^{-4} \%$ κατά μάζα, δηλαδή είναι μεγαλύτερη από άλλα γνωστά στοιχεία όπως Cd, Bi, Pt, κλπ (Busev, et al, 1981).

Το γερμάνιο, είναι στοιχείο που σχηματίζει ελάχιστα ορυκτά, μεταξύ των οποίων ο γερμανίτης (Cu, Zn, As, Ge)S, ο αργυροδίτης (Ag, Ge)S και ο ρενιερίτης (Cu, Fe, As, Ge)S. Η μέση περιεκτικότητα του στοιχείου στο στερεό φλοιό της γης είναι της τάξης των 1-10 ppm (Busev, et al, 1981). Από τα ορυκτά του που αναφέρθηκαν μόνο ο γερμανίτης είναι κατάλληλος για την εμπορική ανάκτηση του στοιχείου λόγω της σχετικά μεγάλης περιεκτικότητας σε γερμάνιο (περίπου 1 %).

Ο εμπλουτισμός και η ανάκτηση των ορυκτών αυτού από τα μεταλλεύματα στα οποία περιέχονται, γίνεται κυρίως με επίπλευση. Παράλληλα βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σε άλλα ορυκτά και συχνά συνοδεύει τα προϊόντα της επεξεργασίας τους ή ακολουθεί τα στείρα με τα οποία απορρίπτεται. Π.χ. πολλά μεταλλεύματα σφαλερίτη περιέχουν γερμάνιο σε περιεκτικότητα 0.004 – 0.04 %. Τα μικτά θειούχα μεταλλεύματα Pb-Zn-Cu στο Tsumeb της Ν. Αφρικής και στην Katanga του Κονγκό είναι από τις κυριότερες πηγές του στοιχείου αυτού (Glembotskii, et al, 1972).

Η ευκολία υδρόλυσης του τετρασθενούς γερμανίου και η τάση που έχει να σχηματίζει σύμπλοκα καθιστούν σχεδόν ανύπαρκτη την ύπαρξη ελευθέρων κατιόντων Ge (4+) σε υδατικά διαλύματα. Σημαντική επίσης είναι η τάση του γερμανίου να σχηματίζει πολυγερμανικά ιόντα, όταν βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.005 M (Baes and Mesmer, 1976, Pourbaix,

1966). Υδατικό διάλυμα GeO_2 βρέθηκε ότι περιέχει κυρίως ιόντα του μεταγερμανικού οξέος (H_2GeO_3) και του πενταγερμανικού οξέος ($\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$) (Nazarenko and Andrianov, 1965). Η μεταξύ τους αναλογία καθορίζεται από την τιμή του pH του διαλύματος και από τη συγκέντρωσή του. Όταν αυτή είναι μικρότερη από 0.001 M, τότε σε τιμή pH 2-8 υπάρχουν μόνο τα ιόντα H_2GeO_3 .

Όσον αφορά την τοξικότητα και τη βιολογική σχέση του στοιχείου αυτού με τη βιόσφαιρα, λίγες έρευνες έχουν γίνει μέχρι σήμερα (Wada, 1979, Thayer, 1984), καταλήγοντας στο συμπέρασμα, ότι η δράση του είναι περισσότερο δυνητική παρά πραγματική.

Χρήσεις γερμανίου

Πρόσφατα η απαίτηση να βρεθούν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης για στοιχεία με περιβαλλοντική και βιολογική σημασία έχει γίνει μεγαλύτερη από ποτέ. Το γερμάνιο είναι μεταξύ αυτών των στοιχείων το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως ως ακατέργαστο υλικό στη βιομηχανία ημιαγωγών και ως καταλύτης στη βιομηχανία πλαστικών (Göktürk, et al, 2000).

Ο προσδιορισμός του γερμανίου σε ιχνοποσότητες σε βιομηχανικά υλικά όπως τους ημιαγωγούς και στα πλαστικά έχει γίνει σημαντικός (Böyükbayram and Volkan, 2000). Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών χαρακτηρίζονται από τις προσμίξεις στο εσωτερικό τους και από τα στοιχεία τα οποία προστίθενται σε ιχνοποσότητες. Στη βιομηχανία πλαστικών το γερμάνιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Επειδή τα πλαστικά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως ως δοχεία, μπουκάλια και συσκευασίες τροφίμων, σε πολλές χώρες έχει επιβληθεί έλεγχος στη συγκέντρωση του γερμανίου. Το γερμάνιο έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία με την ανάπτυξη και την ευρεία χρήση των ημιαγωγών, που αποτελούν το κυριότερο πεδίο χρήσης του, ενώ όλα τα ορυκτά που σχηματίζει είναι σχετικά σπάνια.

Οι εφαρμογές του στους ημιαγωγούς, υπεραγωγούς, ηλιακές κυψέλες, υπέρυθρα οπτικά όργανα, ανιχνευτές ακτίνων-γ, ηλεκτροοπτικούς κρυστάλλους, αλλά και καταλύτες, φάρμακα κλπ, σε συνδυασμό με τη

σπανιότητα του, έχουν οδηγήσει την τιμή αυτού του στοιχείου σε υψηλά επίπεδα (1000 Euro/kg, (<http://www.metalprices.com>)). Γι αυτό η ύπαρξη του σε θειούχα ορυκτά και η επακόλουθη εμφάνιση του στα απόβλητα των βιομηχανιών που τα κατεργάζονται (π.χ. ηλεκτρολυτική παραγωγή ψευδαργύρου), κάθε άλλο παρά ανεπιθύμητη είναι.

Η ανάκτηση του από τα μεταλλεύματα αυτά μπορεί να γίνει οικονομικά συμφέρουσα μόνο εξαιτίας της ταυτόχρονης ανάκτησης και των άλλων μετάλλων και από το γεγονός ότι συμπυκνώνεται στα παραπροϊόντα της εξαγωγικής διαδικασίας αυτών. Επίσης κάρβουνο από διάφορες περιοχές είναι γνωστό ότι περιέχει ιχνοποσότητες γερμανίου, συνήθως της τάξης των 0.005 – 0.25 % στην τέφρα τους.

3. ΓΑΛΛΙΟ

Ιδιότητες του γαλλίου

Η συγκέντρωση του γαλλίου στα εμπορικά ορυκτά είναι πολύ μικρή, η μεγαλύτερη πηγή από τα ορυκτά είναι ο βωξίτης, που περιέχει 0.003 μέχρι 0.008 % γάλλιο (Gutierrez, et al, 1997). Το γάλλιο βρίσκεται στη φύση σε πολύ μικρές ποσότητες σε σχέση με άλλα μέταλλα όπως το Al, Fe, Zn.

Οι πιο σημαντικές διαδικασίες για την ανάκτηση του γαλλίου συνδέονται με την εκχύλιση άλλων μετάλλων ή διαδικασίες καθαρισμού και ρεύματα εξόδου σε εργοστάσια παραγωγής μετάλλων ή ενέργειας. Στην πρώτη κατηγορία η πιο σημαντική πηγή γαλλίου είναι τα υγρά από τη διαδικασία Bayer κατά την παραγωγή αλουμινίου από ορυκτά του βωξίτη. Στη δεύτερη κατηγορία οι κύριες πηγές είναι τα ρεύματα των αποβλήτων από την υδρομεταλλουργία του ψευδαργύρου και της τέφρας του άνθρακα, μια από τις μεγαλύτερες δυναμικά πηγές.

Το περιεχόμενο σε γάλλιο στους άνθρακες ποικίλλει ευρέως, αλλά η διαδικασία της καύσης συγκεντρώνει το γάλλιο στον πυθμένα και στην

ιπτάμενη τέφρα με τις συγκεντρώσεις του γαλλίου να κυμαίνονται από 0.001 μέχρι 0.3 % , όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 3.1. (Klein, et al, 1975).

Πίνακας 3.1. Συγκέντρωση Ga στις διάφορες πηγές ιπτάμενης τέφρας (Fang and Gesser, 1996).

No	Place	Content of Ga ($\mu\text{g/g}$)
1	Ontario Hydro, Lakeview	64.3 ± 2.7
2	N.B. Power, Dalhousie Generating Station	55.0 ± 4.2
3	N.B. Power, Grand Lake Generating Station	66.8 ± 4.8
4	Saskatchewan Power, Poplar River	112 ± 2.6
5	Saskatchewan Power, Shand	120 ± 6.6
6	Trasalta Utilities, Sundance, Alberta	104 ± 1.0
7	Trasalta Utilities, Keephills Plant, Alberta	86 ± 4.7
8	Alberta Power Limited, Sheerness Generating Station	62.1 ± 3.5
9	Wabamun Generating Plant, Alberta	66.6 ± 3.7
10	Ontario Hydro, Nanticoke	56.5 ± 5.3
11	Manitoba Hydro, Brandon	64.6 ± 4.1
12	City Power Plant, Changsha, P.R.China	37.5 ± 5.4
13	Hadera Power Plant, Israel	66.0 ± 3.3

Χρήσεις του γαλλίου

Το γάλλιο είναι ένα από τα αποκαλούμενα ‘ηλεκτρονικά μέταλλα’, αφού χρησιμοποιείται κυρίως στις ηλεκτρονικές συσκευές λόγω της δομής των κρυσταλλικών του ενώσεων (Peaker, 1990). Η χρήση του γαλλίου σε ενώσεις ημιαγωγών για φωτοβολταϊκά κελιά και υπολογιστές, έχει δημιουργήσει ενδιαφέρον για την εύρεση πιο οικονομικών μεθόδων για την ανάκτηση του γαλλίου από δευτερογενής πηγές.

Η επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας για την ανάκτηση του γαλλίου αντιπροσωπεύει μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική διάθεση, αν υπολογίσουμε και την τωρινή τιμή του γαλλίου είναι περίπου 441 Euro/kg, (<http://www.metalprices.com>).

4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΓΕΡΜΑΝΙΟΥ

Το γερμάνιο βρίσκεται σε πολλά και πολύπλοκα δείγματα σε ιχνοποσότητες και συνήθως ένα βήμα προσυγκέντρωσης ή διαχωρισμού απαιτείται πριν τον προσδιορισμό του. Εντούτοις πολύ λίγες μελέτες έχουν αναφερθεί για τον διαχωρισμό του γερμανίου. Μεταξύ αυτών είναι η καταβύθιση, εκχύλιση σε οργανική φάση, προσρόφηση σε ρητίνη ή πηκτή και η cloud point extraction είναι μια καινούργια τεχνική.

Διάφορες μέθοδοι έχουν μελετηθεί για την παραλαβή του γερμανίου από την ιπτάμενη τέφρα που αναφέρονται κυρίως στην πυρομεταλλουργία, συμπεριλαμβανομένης και της φρύξης, την εξάχνωση και την υδρομεταλλουργία. Η τελευταία μέθοδος εμφανίζεται ελκυστική σε σύγκριση με τις άλλες, με κριτήρια τόσο οικονομικά και περιβαλλοντικά όσο και της δυνατότητας εφαρμογής της σε κοιτάσματα μικρής περιεκτικότητας σε ωφέλιμο συστατικό, με πολύ καλά αποτελέσματα. Αξιοσημείωτο είναι ότι η διεργασία της έκλουσης, που αποτελεί μια βασική υδρομεταλλουργική διεργασία, συμβαίνει και στο φυσικό περιβάλλον, με συνέπεια τη δημιουργία κινδύνων για τη ρύπανση αυτού, που προέρχονται από την έκπλυση των τοξικών στοιχείων. Από την εφαρμογή όμως της υδρομεταλλουργίας προκύπτουν μεγάλοι όγκοι αραιών διαλυμάτων, στα οποία κατόπιν είναι δυνατή η εφαρμογή διαφόρων μεθόδων διαχωρισμού, που μεταξύ των άλλων περιλαμβάνουν την ιοντοεναλλαγή, την καταβύθιση, την εκχύλιση και την επίπλευση.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του γερμανίου (Ge).

4.1 Επίπλευση

Οι πρώτες συγκεντρωμένες πληροφορίες για την απομάκρυνση του γερμανίου από αραιά διαλύματα οφείλονται στον Sebba, όπου ανέφερε τη δυνατότητα απομάκρυνσης πολυμερισμένων γερμανικών ιόντων και GeCl_6^{2-} με

κατιονικούς συλλέκτες, με τη μέθοδο της ιονικής επίπλευσης. Το στοιχείο συνυπάρχει συνήθως με το αρσενικό και ο διαχωρισμός τους είναι αρκετά δύσκολος όταν βρίσκονται μαζί σε υδατικά διαλύματα. Ο Sebba πρότεινε τη μετατροπή τους με πυκνό HCl στα αντίστοιχα χλωρίδια, που εξαιτίας του διαφορετικού σθένους των στοιχείων θα φέρουν διαφορετικό φορτίο, οπότε το ένα θα επιπλέει εκλεκτικά, σε σχέση με το άλλο, με τη βοήθεια ενός κατιονικού συλλέκτη.

Σύμφωνα με μια εργασία (Seiffulina, et al, 1973), το γερμάνιο σχηματίζει σύμπλοκα με το ταννικό και το γαλλικό οξύ και στη συνέχεια επιπλέει με συλλέκτη το οξικό άλας της ρητινικής αμίνης. Πιο σταθερό σύμπλοκο είναι αυτό με το ταννικό οξύ, οπότε με αυτό παρατηρούνται μεγαλύτερες ανακτήσεις. Αποδείχθηκε ακόμη ότι η επίπλευση των συμπλόκων που σχηματίστηκαν έχει αρκετά πλεονεκτήματα σχέση με την κατακάθιση (κυρίως τη μεγαλύτερη ταχύτητα της κατεργασίας και την απλότητα της μεθόδου).

Σε μια άλλη εργασία (Seiffulina, et al, 1975), χρησιμοποιήθηκαν σαν συμπλοκοποιητές το κιτρικό και το τρυγικό οξύ και η επίπλευση έγινε με τον ίδιο συλλέκτη (την οξική ρητινική αμίνη). Πολύ καλά ήταν τα αποτελέσματα και στις δυο περιπτώσεις. Μελετήθηκαν ακόμη σαν συλλέκτες για την επίπλευση του γερμανίου οι αλειφατικές αμίνες με συμπλοκοποιητή το τρυγικό οξύ (Seiffulina, et al, 1975). Δοκιμάστηκαν οι πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες. Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα της αλυσίδας των αμινών για αποτελεσματική επίπλευση ήταν διαφορετικός κάθε φορά, εξαρτώμενος κυρίως από τη φύση της αμίνης και κυμαινόταν από 10 άτομα άνθρακα για τις πρωτοταγείς μέχρι 15 άτομα για τις τεταρτοταγείς. Σαν συμπλοκοποιητές μελετήθηκαν επίσης οι τριυδροξυ-φλουορόνες με διάφορους υποκαταστάτες, που σχηματίζουν αδιάλυτα σύμπλοκα με το γερμάνιο και μπορούν να θεωρηθούν σαν εκλεκτικοί ιοντοεναλλάκτες. Ο συλλέκτης που χρησιμοποιήθηκε για την επίπλευση των συμπλόκων αυτών ήταν επίσης η οξική ρητινική αμίνη (Egorov and Starobinevits, 1980).

Έχουν δοκιμαστεί τα σύμπλοκα του γερμανίου με την πυρογαλλόλη και την κατεχόλη, που στη συνέχεια επέπλευσαν με συλλέκτες τη δωδεκυλαμίνη και το βρωμιούχο ακετυλ-τριμεθυλ-αμμώνιο (Gol'man, et al, 1971). Στα συστήματα αυτά επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του στις ουδέτερες ή ελαφρά αλκαλικές τιμές pH, με παρουσία στοιχειομετρικών ποσοτήτων συλλέκτη και συμπλοκοποιητή.

4.2 Καταβύθιση

Αξίζει να τονιστεί ότι μέχρι πρότινος μια από τις σπουδαιότερες μεθόδους διαχωρισμού του γερμανίου από υδατικά διαλύματα ήταν η καταβύθιση με ταννίνες (Seiffulina, et al, 1973).

4.3 Εκχύλιση σε οργανική φάση

Οι συνηθισμένες μέθοδοι για το διαχωρισμό του γερμανίου, π.χ. καταβύθιση με ταννίνες, απόσταξη του GeCl_4 , είναι πολύ πολύπλοκες (Cote and Bauer 1980). Από την άλλη μεριά η ανάκτηση του γερμανίου με εκχύλιση με διαλύτη φαίνεται να έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές: π.χ. εκχύλιση του γερμανίου με kerosene (Novosel and Logomerac, 1966), εκχύλιση με MIBK (Goto et al, 1958) εκχύλιση σαν σύμπλοκο με πυροκατεχόλη και τρι-η-οκτυλαμίνη (Andrianov and Avlasovich, 1967), εκχύλιση με LIX 63 (De Schepper, 1976), εκχύλιση με Kelex 100 (Rudenko and Kovtun, 1969).

Κάθε μια από αυτές τις μεθόδους μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε ένα καλά καθορισμένο μέσο κάτω από ακριβείς μετρήσεις οι οποίες οδηγούν σε μια υψηλού κόστους διαδικασία καθαρισμού, είτε λόγω έλλειψης εκλεκτικότητας, είτε λόγω χαμηλής ικανότητας των ακριβών αντιδραστηρίων (De Schepper, 1976). Έτσι, η χαμηλή ικανότητα των περισσότερων εκλουστικών, το απαγορευτικό κόστος και οι ακριβείς συνθήκες διαχωρισμού που μερικές φορές επιβάλλονται συχνά, έχουν περιορίσει την εφαρμογή τους.

Η ικανότητα του γερμανίου να αντιδρά με υδροξύ ομάδες και να σχηματίζει ανιονικά σύμπλοκα είναι γνωστή (Kolthoff and Elving, 1962). Η αντίδραση του γερμανίου με χρωμοτροπικό οξύ φάνηκε να προσφέρει αναλυτικά πλεονεκτήματα καθώς το ανιονικό σύμπλοκο που προέκυπτε εκχυλιζόταν εκλεκτικά σαν ζεύγος ιόντων με ροδαμίνη Β σε τολουόλιο.

Η εκχύλιση με διαλύτη για μέταλλα με χηλικά αντιδραστήρια τέτοια όπως LIX ή Kelex αντιδραστήρια έχει εφαρμοστεί εμπορικά για την ανάκτηση του γερμανίου (Cote and Bauer, 1980, De Schepper, 1976). Παρόλο που αυτές οι ενώσεις είναι ενδιαφέρουσες, εξακολουθούν να απαιτούν διάφορες συνθήκες όπως υψηλή οξύτητα των υδατικών διαλυμάτων και υψηλή συγκέντρωση εκλουστικού της οργανικής φάσης, προκειμένου να είναι αποτελεσματικές.

4.4 Προσρόφηση σε ρητίνη ή πηκτή

Το γερμάνιο δεν μπορεί να προσροφηθεί σε συμβατικές χηλικές ρητίνες, επειδή διαλύεται σαν οξοοξύ, $\text{Ge}(\text{OH})_4$, και οξοανιόντα $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ $\text{GeO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ σε υδατικά διαλύματα. Μια ισχυρά βασική ρητίνη ανιοντοαλλαγής μπορεί να προσροφήσει το γερμάνιο(IV), αλλά δεν έχει καθόλου εκλεκτικότητα για το γερμάνιο(IV) σε σχέση με τα άλλα ανιόντα. Από την άλλη πλευρά είναι γνωστό ότι το γερμάνιο(IV) σχηματίζει σύμπλοκα με πολύ-όλες ή σάκχαρα. Έτσι, οι εμπορικά διαθέσιμες Sephadex gel και ρητίνες Ν-μεθυλ-γλουκαμίνη (N-methylglucamine) οι οποίες περιέχουν υδροξύ ομάδες χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό και την προσυγκέντρωση του γερμανίου. Εντούτοις, οι ρητίνες δεν έχουν υψηλή εκλεκτικότητα στο γερμάνιο όταν υπάρχει και βόριο, επειδή προσροφούν πολύ ισχυρά και το βόριο.

Σε προηγούμενες μελέτες, ο Inukai και οι συνεργάτες του συνθέσανε πολυστυρενικές χηλικές ρητίνες τύπου 1,2-διόλης και 1,3-διόλης, προκειμένου να δημιουργήσουν καινούργια προσροφητικά με υψηλή εκλεκτικότητα για τα ημι-μέταλλα. Οι ρητίνες τύπου 1,3-διόλης προσροφούσαν μόνο βόριο από

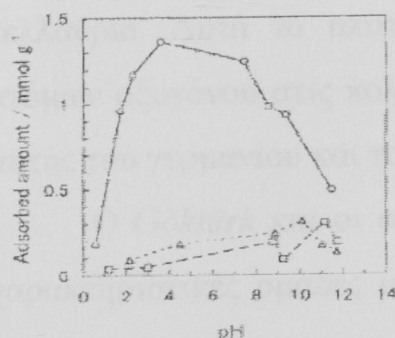
διαλύματα που περιείχαν ημι-μέταλλα όπως γερμάνιο και τελλούριο και με τις δύο μεθόδους batch και στήλης. Οι ρητίνες τύπου 1,2-διόλης προσροφούσαν εκλεκτικά το γερμάνιο όταν συνυπήρχε με βόριο, τελλούριο, αρσενικό και πυρίτιο με τη batch μέθοδο, ενώ, μια πολυστυρενική ρητίνη τύπου 1,2-διόλης προσροφούσε και το γερμάνιο και το βόριο και το τελλούριο με τη μέθοδο στήλης. Οι ικανότητες προσρόφησης των ρητινών τύπου διόλης για το βόριο και το γερμάνιο ήταν μικρότερες ή συγκρίσιμες με αυτή της εμπορικά διαθέσιμης *N*-μεθυλ-γλουκαμίνη (*N*-methylglucamine) ρητίνης. Από την άλλη, η χιτοσάνη και τα παράγωγα της χρησιμοποιούνται ευρέως ως προσροφητικά για ιόντα μετάλλων, και μερικά παράγωγα της χιτοσάνης έχουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης για τα ιόντα μετάλλων σε σχέση με τις συνηθισμένες χηλικές ρητίνες.

Σε προηγούμενες μελέτες ο *Inukai* και οι συνεργάτες του συνθέσανε ρητίνες χιτοσάνης με διακλαδισμένη αλυσίδα σακχαριτών, προκειμένου να αποκτήσουμε καινούργια προσροφητικά με μεγάλη εκλεκτικότητα και προσροφητική ικανότητα για τα ημι-μέταλλα. Οι ρητίνες χιτοσάνης με διακλαδισμένη αλυσίδα σακχαριτών προσρόφησαν εκλεκτικά το γερμάνιο από υδατικά διαλύματα που περιείχαν βόριο, τελλούριο(IV), αρσενικό(III), αρσενικό(V), σελήνιο(IV), και σελήνιο(VI) με τη μέθοδο batch. Οι ρητίνες χιτοσάνης με διακλαδισμένη αλυσίδα σακχαριτών είχαν μεγαλύτερες ικανότητες προσρόφησης για το γερμάνιο σε σχέση με τις πολυστυρενικές ρητίνες τύπου 1,2-διόλης. Με τη μέθοδο στήλης οι ρητίνες χιτοσάνης με διακλαδισμένη αλυσίδα σακχαριτών προσροφούσαν και το γερμάνιο και το βόριο.

Στην παρούσα εργασία ο *Inukai* και οι συνεργάτες του συνθέσανε τη ρητίνη 2,3-διυδροξυ-προπυλ, τύπου 1,2-διόλης, χιτοσάνης προκειμένου να αποκτήσουν ένα καινούργιο προσροφητικό με υψηλή εκλεκτικότητα και μεγάλη ικανότητα προσρόφησης για το γερμάνιο.

Η ρητίνη 2,3-διυδροξυ-προπυλ χιτοσάνη παρασκευάστηκε από τη χιτοσάνη και 3-χλωρο-1,2-προπανεδιόλη. Οι τιμές του pH στο σχήμα 4.4.1 αποκτήθηκαν μετά από ισορροπία 24 h. Η ικανότητα προσρόφησης της

ρητίνης χιτοσάνης για το γερμάνιο ήταν μεγαλύτερη μεταξύ όξινης και ασθενώς βασικής περιοχής και το μέγιστο ήταν στην τιμή pH 4. Το γερμάνιο που προσροφήθηκε στη ρητίνη εκλούστηκε ποσοτικά (ποσοστό ανάκτησης 98 %) με υδροχλωρικό οξύ.



Σχήμα 4.4.1. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του γερμανίου(IV) (O), τελλουρίου(VI) (Δ) και βορίου (□) σε ρητίνη 2,3-διυδροξυπροπυλ χιτοσάνης.

Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης της ρητίνης χιτοσάνης ήταν μεγαλύτερη από αυτή των πολυστυρενικών χηλικών ρητινών τύπου 1,2-διόλης, αλλά μικρότερη από αυτή των ρητινών χιτοσάνης με διακλαδισμένη αλυσίδα σακχαριτών. Σε ισχυρά όξινα και ισχυρά αλκαλικά μέσα μόνο ένα μικρό ποσοστό γερμανίου προσροφόταν στη ρητίνη χιτοσάνης. Σε αντίθεση με τις ρητίνες χιτοσάνης με διακλαδισμένη αλυσίδα σακχαριτών και τις πολυστυρενικές ρητίνες τύπου 1,2-διόλης το τελλούριο και το βόριο δύσκολα προσροφόταν στη ρητίνη χιτοσάνης σε όλη την περιοχή του pH, για αυτό η ρητίνη χιτοσάνης δείχνει να έχει υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το γερμάνιο. Εφόσον τα σάκχαρα περιέχουν πολλές υδρόξυ ομάδες που σχηματίζουν σύμπλοκα με τα ημι-μέταλλα, δεν αναμένεται οι ρητίνες χιτοσάνης με διακλαδισμένη αλυσίδα σακχαριτών να έχουν μεγάλη εκλεκτικότητα στα ημι-μέταλλα. Από την άλλη μεριά, είναι δυνατό οι ρητίνες τύπου διόλης που έχουν μόνο δύο υδρόξυ ομάδες να έχουν τόσο μεγάλη εκλεκτικότητα.

Στην πραγματικότητα, οι πολυστυρενικές ρητίνες τύπου 1,2-διόλης και τύπου 1,2-διόλης, 2,3-διυδροξυπροπυλ, ρητίνη χιτοσάνης έδειξαν υψηλή εκλεκτικότητα για το βόριο και το γερμάνιο αντίστοιχα. Αυτά τα

αποτελέσματα δείχνουν ότι η απόσταση μεταξύ των ατόμων οξυγόνου ταιριάζει καλύτερα στο βόριο στην τετραεδρική δομή και στο γερμάνιο στην οκταεδρική δομή, αντίστοιχα. Παρόλη την ομοιότητα των ρητινών τύπου 1,2-διόλης με τη ρητίνη χιτοσάνης, οι πολυστυρενικές ρητίνες τύπου 1,2-διόλης δεν είχαν υψηλή εκλεκτικότητα για το γερμάνιο όταν αυτό συνυπήρχε με το τελλούριο. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απόσταση μεταξύ των ατόμων οξυγόνου στις πολυστυρενικές ρητίνες τύπου 1,2-διόλης είναι μεταξύ αυτής του γερμανίου και του τελλουρίου.

Ο *Göktürk* και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν σίλικά που έχει ως χαρακτηριστικές ομάδες μέρκαπτο ομάδες, ονομάζεται μέρκαπτο σίλικά, για την προσυγκέντρωση του γερμανίου. Για τον προσδιορισμό του γερμανίου χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (N_2O -ακετυλενίου) (FAAS) με γεννήτρια υδριδίων (HG).

Η σίλικά με τις μέρκαπτο ομάδες παρασκευάστηκε με την αντίδραση της σίλικά (Merck, 230-400 mesh) με (3-μερκαπτο-προπυλ)τριμεθοξυ-σιλάνιο [(3-mercaptopropyl)trimethoxysilane]. Τα διαλύματα του δείγματος αφέθηκαν να ισορροπήσουν με τη μέρκαπτο σίλικά. Μετά την ισορροπία, η σίλικά απομακρύνθηκε με διήθηση και τα γερμανικά ιόντα απομακρύνθηκαν από τη σίλικά με ανάδευση για 5 min με ένα διάλυμα ιωδικού καλίου (0.25 % σε 2.0 M HCl). Η διάρκεια της ισορροπίας ήταν 1 h για συγκεντρώσεις γερμανικών ιόντων μεγαλύτερες από 100 $\mu\text{g/L}$ και 24 h για μικρότερες συγκεντρώσεις. Η διαδικασία της εκρόφησης επαναλήφθηκε δύο φορές χρησιμοποιώντας κάθε φορά φρέσκο διάλυμα ιωδικών. Μετά τη διήθηση, για την απομάκρυνση της σίλικας, το διήθημα συλλεγόταν και αναλυόταν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με γεννήτρια υδριδίων προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενο σε γερμάνιο.

Στην περιοχή pH 7.0 - 9.0 το γερμάνιο προσροφόταν στη σίλικά σε ποσοστό 95 %. Τα οξέα όπως HCl και HNO_3 , σε διάφορες συγκεντρώσεις, ήταν μη αποτελεσματικά για την απομάκρυνση των ιόντων γερμανίου από τη μέρκαπτο σίλικά. Από τα οξειδωτικά αντιδραστήρια που εξετάστηκαν μόνο το

ιωδικό κάλιο συγκέντρωσης 0.25 % σε 2.0 M υδροχλωρικό οξύ έδωσε υψηλή ανάκτηση, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.4.1.

Πίνακας 4.4.1. Ανακτήσεις του γερμανίου από τη μέρκαπτο σίλικα χρησιμοποιώντας διάφορα οξειδωτικά αντιδραστήρια.

Εκλουστικό	% Ανάκτηση
$K_2Cr_2O_7$ (0.25 σε 0.5 M HCl)	33.0
KIO_3 (0.25 σε 0.5 M HCl)	69.5
KIO_3 (0.25 σε 1.0 M HCl)	96.3
KIO_3 (0.25 σε 2.0 M HCl)	102

Η μέθοδος έχει πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης, τα οποία για το γερμάνιο ήταν 0.813 ng/L.

Ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μετά την απομάκρυνση του γερμανίου, το υλικό της μέρκαπτο σίλικα δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ξανά για προσυγκέντρωση. Αυτό οφείλεται, όπως λέγεται, στο ότι με την παρουσία των ιωδικών ιόντων οι σουλφιδριλο ομάδες, που υπάρχουν στη μέρκαπτο σίλικα, αποσυντίθενται ενώ απελευθερώνουν τα ιόντα γερμανίου στο διάλυμα.

4.5 Cloud point extraction

Cloud point είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία υδατικά διαλύματα μη-ιονικών ή διπολικών τασενεργών γίνονται θολά (Stalikas, 2002). Πιο συγκεκριμένα, το διάλυμα διαχωρίζεται σε μια μικρού όγκου φάση πλούσια σε τασενεργή ουσία ή οποία αποτελείται σχεδόν ολοκληρωτικά από το τασενεργό και σε μια αραιή υδατική φάση, στην οποία η συγκέντρωση του τασενεργού είναι κοντά στην κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται σε μια αύξηση του μεγέθους του μικκυλίου και στην ενυδάτωση των υδρογονωμένων εξωτερικών επιπέδων του μικκυλίου με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα είδη που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με

συστήματα μικκυλίων είτε όπως είναι, είτε αφού έχουν παραγοντοποιηθεί μπορούν εύκολα να συμπυκνωθούν σε ένα μικρό όγκο της πλούσιας σε τασενεργό μέσο φάσης λόγω της θερμοκρασίας.

Η cloud point extraction χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1976, για την εκχύλιση μετάλλων. Η μεθοδολογία της cloud point extraction για την ανάλυση μετάλλων είναι πολύ εύκολη. Μερικά mL από συμπυκνωμένο τασενεργό μέσο προστίθενται σε μερικές δεκάδες ή εκατοντάδες mL ενός υδατικού διαλύματος. Στη συνέχεια προστίθεται το χηλικό μέσο, όπου είναι απαραίτητο, μαζί με την τασενεργή ουσία, και διαλύεται σε ένα οργανικό διαλύτη ή απευθείας στο νερό (αυτό εξαρτάται από τη διαλυτότητα του). Το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι το cloud point και ο διαχωρισμός των φάσεων γίνεται συνήθως μετά από φυγοκέντρωση.

Η cloud point extraction για την προσυγκέντρωση του γερμανίου είναι μια καινούργια τεχνική η οποία προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την κλασική εκχύλιση υγρού-υγρού με κοινούς οργανικούς διαλύτες, που περιλαμβάνουν πειραματική ευκολία, κόστος και δυνατότητα χρησιμοποίησης μη τοξικών και λιγότερο επικίνδυνων αντιδραστηρίων (*Böyükbayram and Volkan, 2000*).

Σε αυτή τη μελέτη αναπτύχθηκε μια βελτιστοποιημένη τεχνική για την προσυγκέντρωση του γερμανίου χρησιμοποιώντας cloud point extraction. Ο *Capitan* και οι συνεργάτες του έχουν αναφέρει τη χρήση της κερκετίνης ως αντιδραστήριο συμπλοκοποίησης για το γερμάνιο σε αιθανολικά μέσα. Ο σχηματισμός του συμπλόκου μεταξύ του γερμανίου και της κερκετίνης ήταν το σημείο κλειδί για την παραγωγή ποσοτικών αποτελεσμάτων. Έτσι η μέτρηση της απόδοσης της προσυγκέντρωσης έγινε μετρώντας αρχικά τον φθορισμό του συμπλόκου. Οι παράμετροι όπως pH, τύπος ρυθμιστικού διαλύματος, χρόνος, συγκέντρωση υποκαταστατών βελτιστοποιήθηκαν σε τασενεργό μέσο (0.1-0.5 % w/v), ώστε να παράγεται το μέγιστο σήμα φθορισμού. Το σχηματιζόμενο σύμπλοκο εκχυλιζόταν στην πλούσια φάση του τασενεργού στη θερμοκρασία cloud point. Η αποτελεσματικότητα της cloud point extraction ελέγχθηκε

χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με γεννήτρια υδριδίων (HGAAS).

Επίσης, βελτιστοποιήθηκαν οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της εκχύλισης, καθώς επίσης και αυτοί που επηρεάζουν τον αφρισμό της φάσης που είναι πλούσια σε τασενεργή ουσία (20 % w/v) και επηρεάζουν τις μετρήσεις στην HGAAS.

Για την cloud point extraction χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

Τασενεργό μέσο: 0.1 % (w/v) Triton X-114

Υποκαταστάτης: 2×10^{-5} M κερκετίνη

Ρυθμιστικό διάλυμα: Χλωριούχο αμμώνιο – αμμωνία (pH 6.4)

Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν τοποθετήθηκαν σε σωλήνες για φυγοκέντρηση και αφήθηκαν για 60 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για το σχηματισμό του συμπλόκου και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε υδρόλουτρο στους 35 °C (λίγο παραπάνω από τη θερμοκρασία cloud point που είναι 19 °C), για 5 min. Η συλλογή των μικκυλίων που σχηματίστηκαν στο διάλυμα, επιταχύνθηκε με φυγοκέντρηση (5 min, στις 4000 rev/min). Η πλούσια σε τασενεργό μέσο φάση διαχωρίστηκε με μετάγγιση. Στη συνέχεια, η πλούσια σε τασενεργό μέσο φάση οξινίστηκε με υδροχλωρικό οξύ. Διάλυμα Antifoam A προστέθηκε προκειμένου να παρεμποδιστεί ο σχηματισμός αφρού από το τασενεργό μέσο κατά τη διάρκεια της παραγωγής υδριδίων. Η ανίχνευση του γερμανίου έγινε με HGAAS.

Οι ανακτήσεις για το γερμάνιο με τη συγκεκριμένη μέθοδο ήταν πολύ καλές περίπου στο 95 %. Επίσης τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου είναι αρκετά χαμηλά 0.59 µg/L και έχει πολύ καλές τιμές R.S.D. % 1.4 – 5.0.

Για την εξάλειψη των παρεμποδίσεων που οφείλονται στο Se και στο Sn χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση κερκετίνης (2×10^{-4} M) και Triton X-114 (1 % w/v).

4.6 Διαχωρισμός με υγρές μεμβράνες

Από την εύρεση των μεμβρανών υγρών γαλακτωμάτων από τον *Li* (*Li*, 1968), η τεχνική διαχωρισμού που χρησιμοποιεί υγρές μεμβράνες έχει σημειωθεί ως μια πλεονεκτική μέθοδος για τον διαχωρισμό και την προσυγκέντρωση μετάλλων, σε σύγκριση με την εκχύλιση με διαλύτη (*Tutkun, et al*, 1999). Ο διαχωρισμός με υγρή μεμβράνη, ο οποίος συνδυάζει την εκχύλιση, τη διάχυση και την έκλυση σε ένα μόνο βήμα, έχει τραβήξει την προσοχή των ερευνητών τα τελευταία χρόνια καθώς αποτελεί μια από τις φθηνότερες τεχνικές διαχωρισμού εξαιτίας του χαμηλού κόστους. Η τεχνική με υγρή μεμβράνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υδρομεταλλουργικές μεθόδους και μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Ο *Tutkun* και οι συνεργάτες του εφάρμοσαν μια διαδικασία με γαλάκτωμα υγρής μεμβράνης για την εκχύλιση του γερμανίου από όξινα διαλύματα, που περιέχουν διάφορα ιόντα μετάλλων όπως Cu, Cd, Zn, Co, Fe χρησιμοποιώντας το μέσο Kelex 100 (*Tutkun, et al*, 1999).

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Η υγρή φάση της μεμβράνης αποτελείται από μια τασενεργή ουσία, μια κινητή φάση και ένα διαλύτη. Δύο τύποι τασενεργής ουσίας χρησιμοποιήθηκαν, μια μη-ιονική πολυαμίνη, η οποία είναι εμπορικά γνωστή ως ECA 4360J, και το sorbitan monooleate γνωστό ως Span 80. Η κινητή φάση είναι 7-(4-αιθυλ-1-μεθυλοκτυλ)-8-υδροξυκουινολίνη (4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline γνωστή ως Kelex 100 (σε συγκέντρωση 20 % με 30 %) η οποία προμηθεύτηκε από την Schering Berlin AG. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τολουόλιο, STA90 NS, το οποίο είναι ένα μίγμα ισοπαραφινών και Escaid 110 (πυκνότητα 799 kg/m³ στους 15 °C και ιξώδες 2.07 cSt στους 25 °C, ένα σύνθετο μίγμα των πρώτων αλειφατικών ενώσεων). Ως εσωτερική φάση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH. Ο χαλκός έπρεπε να απομακρυνθεί από το διάλυμα, χρησιμοποιώντας σκόνη σιδήρου ή ψευδαργύρου, προκειμένου να αυξηθεί η εκλεκτικότητα του Kelex 100 ως προς το γερμάνιο, αφού το Kelex 100 είναι εκλεκτικό ως προς τον χαλκό σε

ισχυρά όξινα διαλύματα. Το pH του διαλύματος ήταν κάτω από ένα με την προσθήκη πυκνού θεικού οξέος.

Από τις δύο τασενεργές ουσίες (Span 80 και ECA 4360J) που χρησιμοποιήθηκαν το ECA 4360J έδωσε λίγο καλύτερα αποτελέσματα από το Span 80. Επίσης, δοκιμάστηκε και η αποτελεσματικότητα των διαλυτών έκλουσης στην εκχύλιση του γερμανίου. Ο διαλύτης STA90 NS έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από το τολουόλιο. Δηλαδή, ο διαλύτης με την αλειφατική δομή, STA90 NS, έχει καλύτερη αποτελεσματικότητα από αυτόν με την αρωματική δομή που είναι το τολουόλιο. Η σύγκριση μεταξύ των δύο αλειφατικών διαλυτών STA90 NS και Escaid 110, έδειξε ότι το STA90 NS δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από το Escaid 110.

Όπως αναφέρουν οι *Cote* και *Bauer* μπορούν να προστεθούν τροποποιητές στον διαλύτη ώστε να αλλάξουν ή να βελτιώσουν την εκχύλιση του γερμανίου (*Cote and Bauer, 1980*). Οι ουσίες που προτιμούνται ως τροποποιητές είναι αλκοόλες με περίπου 10 με 13 άτομα άνθρακα και φαινόλες όπως οι άλκυλο (8-12 άτομα άνθρακα) υποκατεστημένες φαινόλες. Οι ουσίες αυτές μπορούν αν προστεθούν προκειμένου να βελτιωθεί η εκχύλιση, ο διαχωρισμός των φάσεων, και/ή άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά του οργανικού διαλύματος (*Lewis, 1990*). Επίσης οι *Cote* και *Bauer* έδειξαν ότι η *n*-οκτανόλη, ως τροποποιητής, έχει θετική επίδραση στον βαθμό εκχύλισης του γερμανίου.

Σύμφωνα με τη μελέτη του *Tutkun* και των συνεργατών του, το γερμάνιο μπορεί να εκχυλιστεί εκλεκτικά σε ποσοστό 95 %, μέσα σε δέκα λεπτά, από ένα ισχυρά όξινο διάλυμα ($\text{pH} < 1$) που περιέχει γερμάνιο, χαλκό, ψευδάργυρο, κάδμιο, και κοβάλτιο, χρησιμοποιώντας Kelex 100 ως κινητή φάση και *n*-οκτανόλη ως τροποποιητή (*Tutkun, et al, 1999*).

Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση του γερμανίου σε ιχνοποσότητες περικλείουν τη μοριακή φασματοσκοπία και την ατομική φασματοσκοπία. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι αρχικά χρησιμοποιούμενες φασματοσκοπικές μέθοδοι έχουν μικρή ευαισθησία και εκλεκτικότητα και για αυτό αντικαταστάθηκαν από πιο πλεονεκτικές μεθόδους ατομικής φασματοσκοπίας. Η ατομική φασματοσκοπία με γεννήτρια υδριδίων έχει γενικά δείξει μια περαιτέρω βελτίωση στο όριο ανίχνευσης του γερμανίου, ειδικά όταν το σχηματιζόμενο υδρίδιο του γερμανίου συλλέγεται σε ψυχρή παγίδα υγρού αζώτου όπως προτάθηκε αρχικά από τους *Andreae* και *Froelich*. Οι αναλυτικές μέθοδοι που βασίζονται στην παγίδευση των ιόντων γερμανίου σε φούρνο γραφίτη καλυμμένο με παλλάδιο ακολουθούμενες με ατομοποίηση έχουν επίσης αναπτυχθεί ως μέθοδοι υψηλής ευαισθησίας.

Ο προσδιορισμός του γερμανίου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με γεννήτρια υδριδίων ή με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα πλεονεκτούν καθώς οι μέθοδοι είναι γρήγορες, απαιτούν ελάχιστη προκατεργασία δείγματος και είναι ευαίσθητες σε επίπεδα νανογραμμαρίων. Δυστυχώς, η παρουσία βαρέων μετάλλων όπως Fe, Cd, Zn και Cu, προκαλεί παρεμποδίσεις καθώς αυτά επηρεάζουν τη δημιουργία των ιόντων γερμανίου. Ένα επιπρόσθετο μειονέκτημα της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης είναι η απώλεια γερμανίου ως το πτητικό GeO , το οποίο επιδρά στην επαναληψιμότητα της μεθόδου. Η προσθήκη συγκεκριμένων αμινο οξέων έχει δείξει ότι βελτιώνει την απόδοση της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.

Η φασματοφωτομετρική μέθοδος που χρησιμοποιεί φαινυλ-φλουερόνη, παρόλο που είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό χαμηλών συγκεντρώσεων γερμανίου, όπως $0.01 \mu\text{g/mL}$, δεν έχει εκλεκτικότητα και για αυτό απαιτεί προκαταρκτικό διαχωρισμό του γερμανίου είτε με απόσταξη είτε με εκχύλιση. Έχουν αναφερθεί φασματοφθορισμομετρικές μέθοδοι που βασίζονται στην αντίδραση του γερμανίου με ρεσακετοφαινόνη, βενζοΐνη, κερκετίνη, 3,7-δι-

υδροξυ φλαβόνη και ρεαρζόνη. Η αντίδραση με την 3,7-δι-υδροξυ φλαβόνη είναι ίσως η πιο ευαίσθητη (όριο ανίχνευσης 0.002 $\mu\text{g/mL}$, αλλά όπως και οι υπόλοιπες αντιδράσεις, είναι μη εκλεκτική και απαιτεί το διαχωρισμό του γερμανίου ως τετραχλωρίδιο με εκχύλιση πριν τον διαχωρισμό.

Η ελάττωση της έντασης του φθορισμού της ο-χλωρο-φαινυλ-φλουορόνης που προκαλεί το γερμάνιο(IV), έχει μελετηθεί για τον προσδιορισμό του. Αυτή η μέθοδος είναι αργή και έχει μια μεγάλη περιοχή παρεμποδίσεων.

5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΓΑΛΛΙΟΥ

Οι κυριότερες μέθοδοι για την ανάκτηση του γαλλίου που έχουν αναφερθεί είναι: η χημική καταβύθιση, η εκχύλιση με διαλύτη, εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό και ιοντοανταλλαγή.

5.1. Εκχύλιση με διαλύτη

Η εκχύλιση με διαλύτη είναι μια από τις πιο υποσχτικές τεχνικές για την ανάκτηση του γαλλίου σε επίπεδα μικρογραμμαρίων και μακρογραμμαρίων από τις πηγές του (*Mihaylov and Distin, 1992*). Το όξινο διάλυμα θεικών από την υδρομεταλλουργική παραγωγή του ψευδαργύρου είναι μια σημαντική πηγή γαλλίου (*Hoffman, 1989*). Έχει αναφερθεί (*Bhat and Sundararajan, 1967*) ότι η εκχύλιση του γαλλίου με 20% TBP σε βενζόλιο από 4 M HCl ήταν μέγιστη (97.5 %).

Έχει αναφερθεί (*White and Ross, 1961*) η ποσοτική εκχύλιση του γαλλίου με TOPO από 7 M H_2SO_4 , 7 M HCl ή 7 M HClO_4 , ενώ δεν γίνεται εκχύλιση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις αυτών των οξέων. Όξινες οργανοφωσφορικές ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί ως εκλουστικά για την ανάκτηση του γαλλίου (*Levin, et al, 1967*). Το δις 2 αιθυλεξυλ φωσφορικό οξύ (HDEHP) έχει μελετηθεί ως αναλυτικό αντιδραστήριο για το διαχωρισμό του γαλλίου (*Inoue, et al, 1988*). Παρόμοιες μελέτες στην εκχύλιση του γαλλίου

έχουν γίνει από νιτρικά και θειικά μέσα (Inoue, *et al*, 1988) χρησιμοποιώντας HDEHP ως εκλουστικό.

Ο Hirayama και οι συνεργάτες του μελέτησαν τον διαχωρισμό του γαλλίου από το αργίλιο και το ίνδιο με εκχύλιση με διαλύτη χρησιμοποιώντας τρίποδο τεταρτοταγές φαινολικό υποκαταστάτη, τρις(2-υδροξυ-3,5-διμεθυλ-βενζυλ) αμίνη [tris(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)amine] (H_3tdmba) (Hirayama, *et al*, 2001). Το γάλλιο εκχυλίστηκε σχεδόν ποσοτικά ως $Ga(tdmba)$, ενώ το αργίλιο και το ίνδιο εκχυλίστηκαν πολύ δύσκολα εξαιτίας του στερικού φαινομένου κατά τη συμπλοκοποίηση τους με τον υποκαταστάτη. Η δομή του γαλλίου που εκχυλίστηκε ήταν τριγωνικό διπυραμιδικό σύμπλοκο με ένα μόριο νερού. Επίσης, το ποσοστό του γαλλίου που εκχυλιζόταν αυξανόταν αλλάζοντας τον υποκαταστάτη σε πιο όξινο τρις(5-χλώρο-2-υδροξυ-3,5-διμεθυλ-βενζυλ) αμίνη [tris(5-chloro-2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)amine] (H_3tcmba).

5.2 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό (supercritical fluid extraction, SFE), η οποία έχει πρόσφατα αναφερθεί ως μια πλεονεκτική μέθοδος για την απομάκρυνση ιόντων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και στερεά υλικά, χρησιμοποιεί υπερκρίσιμο ρευστό αντί για το συνηθισμένο οργανικό διαλύτη (Laintz, *et al*, 1992). Ανάμεσα στα υπερκρίσιμα ρευστά που χρησιμοποιούνται στην SFE, το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ευρέως λόγω κάποιων ιδιοτήτων του όπως η σχετικά χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση, η μη – τοξικότητα, η μη εύκολη ανάφλεξη και η υψηλή καθαρότητα, παρόλο που η διαλυτική του ικανότητα είναι μικρότερη από αυτή των οργανικών διαλυτών, όπως π.χ. το χλωροφόρμιο (Hawthorne, 1990). Η εκχύλιση των περισσότερων μεταλλικών ιόντων με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ($SF-CO_2$), το οποίο είναι υψηλά μη πολικός διαλύτης, από υγρά και στερεά δείγματα είναι δύσκολη επειδή απαιτείται ουδετεροποίηση των μεταλλικών ιόντων.

Στην εκχύλιση SF-CO₂ είναι σημαντική η επιλογή του κατάλληλου χηλικού εκλουστικού. Διάφορα χηλικά εκλουστικά, όπως διθειοκαρβαμίδια και παράγωγα της β-δικετόνης, έχουν χρησιμοποιηθεί στην εκχύλιση μεταλλικών ιόντων με SF-CO₂. Τα φθοριομένα χηλικά εκλουστικά είναι πιο αποτελεσματικά στην εκχύλιση των μετάλλων μεταπτώσεως και των λανθανίδων από υδατικά και στερεά δείγματα, σε σχέση με τα μη φθοριομένα χηλικά εκλουστικά (Lin and Wai, 1994). Επίσης, χηλικά εκλουστικά, όπως αιθέρες στέματα, οργανοφωσφορικά οξέα και 7-(1-βινυλ-3,3,5,5-τετραμεθυλ-εξυλ)-8-κουινολινόλη (Kelex 100), έχουν χρησιμοποιηθεί για ειδικές εκχυλίσεις μετάλλων, επειδή η β-δικετόνη και τα διθειοκαρβαμίδια είναι λιγότερο εκλεκτικές στην αντίδραση τους με πολλά ιόντα μετάλλων.

Ο Ougiyanaqi και οι συνεργάτες του μελέτησαν την εκχύλιση του γαλλίου με 2-μεθυλ-8-κουινολινόλη [2-methyl-8-quinolonol, (HMQ)], 2-μεθυλ-5-εξυλομεθυλ-8-κουινολινόλη [2-methyl-5-hexylomethyl-8-quinolonol, (HMO₆Q)] και 5-εξυλομεθυλ-8-κουινολινόλη [5-hexylomethyl-8-quinolonol, (HO₆Q)], από ένα όξινο διάλυμα με υπερκρίσιμο ρευστό (SF) CO₂ (Ougiyanaqi, et al, 2000).

5.3. Ιοντοεναλλαγή

Πρόσφατα, έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό η τεχνική που βασίζεται στη χρωματογραφία έκλουσης για την προσυγκέντρωση ιχνοστοιχείων (Van Grieken, 1982). Αυτή η τεχνική έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα: α) σχετικά υψηλό παράγοντα συγκέντρωσης και β) δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλων όγκων δείγματος σε ένα κλειστό σύστημα ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος επιμόλυνσης.

Ο Rao ανέπτυξε μια μέθοδο που χρησιμοποιεί στήλη ιοντοανταλλαγής Muromac A-1 για την εκλεκτική προσυγκέντρωση και διαχωρισμό του γαλλίου από άλλα στοιχεία όπως Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cd και In (Rao, 1995). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Ορισμένη ποσότητα δείγματος ρυθμίζεται στο pH 5.5 με ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος, περνάει

από τη στήλη Muromac A-1 και τότε το γάλλιο εκλεκτικά και ποσοτικά εκλούεται χρησιμοποιώντας 2M αμμωνία ως εκλουστικό. Οι καμπύλες έκλουσης στις διάφορες τιμές pH δείχνουν καθαρά ότι η ανάκτηση του γαλλίου είναι ποσοτική σε τιμές pH 3.0-7.0. Επίσης, μελετήθηκε η έκλυση του γαλλίου σε διάφορες άλλες χηλικές ρητίνες όπως Chelex-100, 7-δωδεκενυλ-8-κουινολινόλη (7-dodeceny-8-quinolinol) προσροφημένη σε XAD-4, fractogel immobilized hydroxy quinoline χρησιμοποιώντας διάφορα εκλουστικά όπως 2 M υδροχλωρικό οξύ, 2 M νιτρικό οξύ και 2 M αμμωνία.

Η χηλική ρητίνη Muromac A-1 είναι ένα συμπολυμερές διβινυλ-στυρενίου βενζολίου με ιμινο-διοξικές ομάδες, όμοια με την Chelex-100. Ενώ η ρητίνη Chelex-100 είναι άχρωμη και διαφανής, η ρητίνη Muromac A-1 είναι καφέ και αδιαφανής. Επιπλέον η ρητίνη Muromac A-1 είναι πιο καθαρή δεν φουσκώνει και δεν συμπιέζεται.

Οι στήλες έκλουσης παρασκευάστηκαν ως ακολούθως. Ποσότητα 500 mg από κάθε ρητίνη που ήταν ως αιώρημα σε νερό, πακτώθηκε σε μια PTFE στήλη (8 mm i.d) προσαρμοσμένη με πορώδη φίλτρα PTFE (μέγεθος πόρων 10 μm) και στοπερς PTFE (Flowell, Tokyo). Οι στήλες εκπλύθηκαν επιμελώς με 2 M υδροχλωρικό οξύ, νερό, 2 M αμμωνία και νερό πριν τη χρήση. Μετά την ολοκλήρωση κάθε πειράματος οι στήλες πλενόταν με νερό και αποθηκευόταν για το επόμενο πείραμα.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Όγκος 250 mL διηθημένου δείγματος ρυθμίστηκε pH 5.5 χρησιμοποιώντας διαλύματα αραιού υδροχλωρικού οξέος ή αραιής αμμωνίας. 2.5 mL ρυθμιστικού διαλύματος αμμωνιακού οξέος 2 M με pH 5.5 προστέθηκε ακολουθούμενο από προσθήκη πρότυπου διαλύματος που περιέχει συνδυασμό μεταλλικών ιόντων συγκέντρωσης 100 $\mu\text{g/L}$ το κάθε στοιχείο. Το διάλυμα αυτό περνάει από διάφορες στήλες ρητίνης με μία περισταλτική αντλία (ροή 2.0 mL/min). Μετά την έκπλυση της στήλης με 15 mL ρυθμιστικού διαλύματος pH 5.5 και 20 mL νερό, το προσροφημένο γάλλιο εκλούστηκε με 20 mL από το κάθε εκλουστικό, π.χ. 2 M νιτρικό οξύ, 2 M υδροχλωρικό οξύ και 2 M αμμωνία σε διαφορετικά πειράματα (ροή 1.0 mL/min). Η εξάτμιση του εκλουστικού γινόταν σε γυάλινο

δοχείο χρησιμοποιώντας μια ζεστή πλάκα και συνεχή ροή καθαρού αέρα. Το υπόλειμμα αποσυντέθηκε με εξάτμιση μέχρι ξηρού με 0.5 mL πυκνού νιτρικού οξέος και 0.5 mL 30% υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το τελικό υπόλειμμα διαλύθηκε σε 0.1 M νιτρικού οξέος και τα στοιχεία ανιχνεύθηκαν με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης-Φούρνου Γραφίτη (GF-AAS) χρησιμοποιώντας διαλύματα καθαρών μεταλλικών ιόντων για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς.

Η ανάλυση των στοιχείων που αποκτήθηκαν από τις διάφορες στήλες ρητίνης έδειξαν ότι το υδροχλωρικό οξύ και το νιτρικό οξύ 2 M ήταν ικανά να εκλούσουν πλήρως το γάλλιο από όλες τις παραπάνω ρητίνες εκτός από τη Muromac A-1 όπου μόνο μερική ανάκτηση έγινε με τα δύο παραπάνω οξέα. Έτσι, το εκλουστικό αμμωνία 2 M ήταν ικανό να εκλούσει τελείως το γάλλιο από τη Muromac A-1 και περίπου 90 % από την Chelex-100, ενώ οι ανακτήσεις στις δυο άλλες ρητίνες ήταν μηδαμινές.

Το ποσό του μετάλλου που προσροφάται στην Muromac A-1 σχετίζεται με το pH του διαλύματος. Η ανάλυση των εκλουστικών έδειξε ότι το γάλλιο προσροφήθηκε ποσοτικά στην περιοχή του pH 3.0-7.0. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός από το γάλλιο κανένα άλλο στοιχείο (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cd και In) δεν εκλούστηκε με 2 M αμμωνία. Έτσι η ρητίνη Muromac A-1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκλεκτικά για τον ποσοτικό διαχωρισμό του γαλλίου από τα υπόλοιπα στοιχεία σε pH μεταξύ 3.0 και 7.0.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν για την ανάκτηση του γερμανίου και του γαλλίου από την ιπτάμενη τέφρα έχουν καλά ποσοστά ανάκτησης. Οι τυχόν παρεμποδίσεις που μπορούν να υπάρξουν από την παρουσία άλλων μετάλλων αίρονται με την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων.

Για την ανάκτηση του γερμανίου η προσρόφη σε ρητίνη χυτοσάνης αποτελεί μια πολύ καλή μέθοδο. Η προσρόφηση του γερμανίου στη ρητίνη χυτοσάνης ήταν μέγιστη στην τιμή pH 4. Το γερμάνιο που προσροφήθηκε στη ρητίνη εκλούστηκε ποσοτικά (ποσοστό ανάκτησης 98 %) με υδροχλωρικό οξύ.

Η ανάκτηση του γαλλίου χρησιμοποιώντας στήλη ιοντοανταλλαγής Muromac A-1 είναι πολύ αποτελεσματική. Το γάλλιο ανακτάται εκλεκτικά από άλλα στοιχεία όπως Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cd και In σε ποσοστό 90 %. Για την έκλουση του γαλλίου χρησιμοποιείται ως εκλουστικό 2M αμμωνία.

1. Belyakova, V.V., and Stetsko, I.G., *Zh. Prikl. Khim.*, 55 (2), 373, 1982 (Transl.).
2. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
3. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
4. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
5. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
6. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
7. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
8. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
9. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
10. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
11. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.
12. Bortol, P., Caristi, F., Pizzi, A., Demaria, F., Tosi, M., Colla, E., Lazzari, M., Pica, D., Pierini, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 466-473, 1992.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Bhat T.R., Sundararajan S.J., *J. Less Common Metals*, 12, 231, 1967.
2. Bignoli G., et al, *Proc. Inter. Conf. 'Heavy Metals in the Envir.'*, Athens, Sept., 1985.
3. Böyükbayram A.E., Volkan M., Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta*, Part B 55, 1073-1080, 2000.
4. Busev A.I., Tigsova V.G., Ivanov V.M., *Analytical Chemistry of Rare Elements*, Mir. Publ., Moscow, 1981.
5. de Castro Dantas T.N., de Lucena Neto M.H., Dantas Neto A.A., Gallium Extraction by microemulsions, *Talanta*, 56, 1089-1097, 2002.
6. Choi S-Y., Yoshida Z., Ohashi K., Supercritical carbon dioxide extraction equilibrium of gallium(III) with 2-methyl-8-quinolinol and 2-methyl-5-butyloxymethyl-8-quinolinol, *Talanta*, 56, 689-697, 2002.
7. Egorov V.V., and Starobinevits L.G., *Zh. Prikl. Khim.*, 53 (2), 375, 1980, (Transl.).
8. Fermo, P., Cariati, F., Pozzi, A., Demartin, F., Tettamanti, M., Collina, E., Lasagni, M., Pitea, D., Puglisi, O., Russo, U., *J. Anal. Chem.*, 365, 666-673, 1999.
9. Fytianos, K., Tsaniklidi, B., Voudrias, E., Leachability of heavy metals in Greek fly ash from coal combustion. *Environment International*, 24 (4), 477-486, 1998.
10. Glembotskii V.A., Klassen V.I., Plaskin I.N., Flotation, *Primary Sources*, N. York, 1972.
11. Göktürk G., Delzende M., Volkan M., Preconcentration of germanium on mercapto-modified silica gel, *Spectrochimica Acta*, Part B 55, 1063-1071, 2000.
12. Gol'man A.M., Chernov V.K., Shrader E.A., *Zh. Prikl. Khim.*, 44 (3), 559, 1971, (Transl.).

13. Gutiérrez B., Pazos C., Coca J., Recovery of gallium from coal fly ash by a dual reactive extraction process, *Waste Management & Research*, 15, 371-382, 1997.
14. Hawthorne S.B., *Analytical Chemistry*, 62, 633A, 1990.
15. Hirayama N., Horita Y., Oshima S., Kubono K., Kokusen H., Honjo T., Selective extraction of gallium from aluminum and indium using tripod phenolic ligands, *Talanta*, 53, 857-862, 2001.
16. Hoffman J.E., 24 Sir Julius Wemher Memorial Lecture, *Extraction Metallurgy*, 89, IMM, London, p. 5-16, 1989.
17. Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K., *Sol. Extr. Ion Exch.*, 6, 381, 1988.
18. Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K., *Symp. on Sol. Extr.*, Tokyo, Japan, p.31, 1988.
19. Inukai Y., Chinen T., Matsuda T., Kaida T., Yasuda S., Selective separation of germanium (IV) by 2,3-dihydroxypropyl chitosan resin, *Analytica Chimica Acta*, 371, 187-193, 1998.
20. Jayachandran J., Dhadke P., Solvent extraction separation of gallium (III) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester (PC-88A), *Hydrometallurgy*, 50, 117-124, 1998.
21. Kolthoff I.M. and Elving P.J., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part II, Sect. A, Vol. 2, John Wiley, New York, p. 540, 1962.
22. Laintz K.E., Wai C.M., Yonker C.R., Smith R.D., *Analytical Chemistry*, 64, 2875, 1992.
23. Li N.N., Membrane separation process, *US Patent*, 3, 410, 749, Nov, 12, 1968.
24. Lin Y., Wai C.M., *Anal. Chem*, 66, 1971, 1994.
25. Matis K.A., Stalidis G.A., Zoumboulis A.I., Flotation of germanium from dilute solutions, *Separation science and technology*, 23 (4 & 5), 347-362, 1988.
26. Mihaylov I., Distin P.A., *Hydrometallurgy*, 28, 13, 1992.

27. Mihaylov I., Distin P.A., Gallium solvent extraction from acidic solutions with octyl phenyl acid phosphate (OPAP) reagents, *Hydrometallurgy*, 37, 221-234, 1995.
28. Nalini S., Ramakrishna T.V., An indirect method for the spectrofluorometric determination of trace amounts of germanium after extraction as an ion association complex with rhodamine B in the presence of chromotropic acid, *Talanta*, 43, 1437-1441, 1996.
29. Nashine N., Mishra R.K., Selective extractive spectrophotometric determination of germanium with *N*-hydroxy-*N*, *N'*-diphenylbenzamidine and iodide, *Analytica Chimica Acta*, 285, 365-368, 1994.
30. Ougiyani J., Choi S-Y., Ishikawa N., Imura H., Oryama T., Ohahsi K., Extraction behavior of Ga(III) and Pd(II) with 2-methyl-8-quinolinol derivatives into supercritical fluid CO₂, *Progress in Nuclear Energy*, 37, No 1-4, 435-440, 2000.
31. Rao C.R.M., Selective preconcentration of gallium using Muromac A-1 ion exchange column, *Analytica Chimica Acta*, 318, 113-116, 1995.
32. Rodríguez de San Miguel E., Aguilar J.C., Bernal J.P., Ballinas M.L., Rodríguez M.T.J., de Gyves J., Schimmel K., Extraction of Cu(II), Fe(III), Ga(III), Ni(II), In(III), Co(II), Zn(II), and Pb(II) with LIX[®] 984 dissolved in *n*-heptane, *Hydrometallurgy*, 47, 19-30, 1997.
33. Seiffulina I.I., et al, *Zh. Prikl. Khim.*, 46 (9), 1950, 1973, (Transl.).
34. Seiffulina I.I., et al, *Zh. Prikl. Khim.*, 48 (6), 1311, 1975, (Transl.).
35. Smichowski P., Marrero J., Comparative study to evaluate the effect of different acids on the determination of germanium by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 376, 283-291, 1998.
36. Stalikas C.D., Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, *Trends in analytical chemistry*, vol. 21, no. 5, 343-355, 2002.
37. Torrey S., (ed.) '*Coal Ash Utilization*', N.D.C., N. Jercey, 1978.

38. Tutkun O., Demircan N., Kumbasar R.A., Extraction of germanium from acidic leach solutions by liquid membrane technique, *Clean Products and Processes*, 1, 148-153, 1999.
39. Van Grieken R., *Analytica Chimica Acta*, 143, 3, 1982.
40. White J.C., Ross W.J., *US At. Energy Comm. Rept.*, NAS-NS, 3102, 1961.
41. Xingru Z., Shuxuan L., Bencheng Z., Flotation-spectrophotometric determination of trace of germanium with isochromatic dye ions-pair formed by rhodamine 6G and tetrabromofluorescein, *Talanta*, 44, 979-983, 1997.
42. Zhang De-qiang, Ni Zhe-ming, Sun Han-wen, Direct determination of parts per billion levels of germanium in botanical samples and coal fly-ash by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358, 641-645, 1997.
43. Zheng Fang, Gesser H.D., Recovery of gallium from coal fly ash, *Hydrometallurgy*, 41, 187-200, 1996.
44. Ζουμπούλης Α., Ανάκτηση γερμανίου από αραιά υδατικά διαλύματα και διαχωρισμός αυτού από αρσενικό, μόλυβδο, και ψευδάργυρο με τη μέθοδο της επίπλευσης, *Διδακτορική Διατριβή*, 1986.
45. <http://www.metalprices.com>