

## ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ НІКЕЛЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КОМПОЗИЦІЙНИХ ХІТОЗАН-ЦЕЛЮЛОЗНИХ МЕМБРАН

*Досліджено процес видалення іонів нікелю з водних розчинів із застосуванням методу комплексоутворення-ультрафільтрації. Визначено умови формування композиційних мембран на основі целюлози та хітозану методом примусової конвекції при наданні зовнішнього тиску. Встановлено оптимальні умови, за яких спостерігаються максимальні значення коефіцієнта затримки іонів нікелю та об'ємного потоку пермеату крізь модифіковану мембрану. Проаналізовано вплив параметрів модифікування на функціональні характеристики композиційної мембрани, а саме, вплив молекулярної маси хітозану, природи розчинника та концентрації розчину хітозану, радіусу пор комерційної целюлозної мембрани та рН розчину електроліту. Розроблено методику модифікації целюлозних мембран розчином хітозану високої концентрації. Досліджено також: процес регенерації мембрани в умовах дворазового циклу забруднення-регенерація-забруднення і встановлено, що процес регенерації суттєво залежить від початкових умов модифікування мембрани.*

### Вступ

Забруднення навколишнього середовища в останнє десятиріччя поставило перед суспільством і наукою нові питання. В результаті промислової діяльності у водні екосистеми потрапляє велика кількість відходів, в яких міститься безліч токсичних речовин, що негативно впливають на довкілля. Ці відходи часто мають велику кількість іонів важких металів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  та ін.), більшість з яких є високотоксичними і нездатними до біодеградації. Концентрація цих металів часто перевищує ГДК, і тому вони повинні вилучатися із забруднених стічних вод.

Для очищення відходів перед їх викиданням у довкілля існує багато методів: осадження, коагуляція, йонний обмін, адсорбція, електрохімічні та мембранні процеси [1]. Проте найбільш економічним, ефективним та нешкідливим методом видалення іонів важких металів зі стічних вод є їх адсорбція на дешевих природних сорбентах, до яких належать відходи сільськогосподарської промисловості, глини, біополімери. У поєднанні з мембранними методами цей метод є перспективним у процесах очищення води і, зокрема, може використовуватися для обробки стічних вод [2].

Найрозповсюдженішими органічними біополімерами нині є целюлоза та хітин, внаслідок деацетилювання останнього утворюється глюкозаміновий біополімер хітозан, що широко засто-

совується для очищення стічних вод від іонів важких металів [3]. Хітозан має багато корисних властивостей, включаючи гідрофільність, біосумісність, здатність до біодеградації, антибактеріальні властивості та високу спорідненість до іонів металів [4, 5]. Крім того, в ланцюгах хітозану є аміно- ( $-\text{NH}_2$ ) та гідроксо- ( $-\text{OH}$ ) групи, які являють собою координаційні центри комплексоутворення. Реакційні аміногрупи вибірково зв'язуються з йонами перехідних металів III групи, але не зв'язуються з йонами лужних та лужноземельних металів I і II груп [6, 7].

Усі ці унікальні властивості хітозану дають змогу використовувати його для формування композиційних мембран, які вже сьогодні широко використовуються в багатьох мембранних методах розділення, таких, як: ультрафільтрація [8], зворотний осмос [9], нанофільтрація [10] тощо.

Одним із методів виділення іонів важких металів із розчинів є їх зв'язування в комплекси та подальше виділення цих комплексів шляхом ультрафільтрації [2, 8]. Цей метод вивчається вже понад 20 років і застосовується для очищення стічних та ґрунтових вод, морської води, розділення радіонуклідів, концентрування та виділення важких металів та ін. [11]. Переваги цього методу полягають у високій селективності розділення та низьких енергетичних витратах процесу ультрафільтрації [11, 12]. Основним недоліком такого процесу є відносно швидке забруднення по-

верхні та пор мембрани, що приводить до зниження її функціональних характеристик, тобто до зменшення об'ємного потоку та розділювальних властивостей [13].

З метою об'єднання процесів комплексоутворення та ультрафільтрації нами запропоновано методику розробки хітозан-целюлозної композитної мембрани методом примусової конвекції при наданні зовнішнього тиску. У статті представлено дослідження впливу концентрації та молекулярної маси хітозану, природи розчинника, рН розчину електроліту та радіусу пор на такі властивості композиційної мембрани, як швидкість потоку пермеату та коефіцієнт затримки йонів нікелю. Також досліджено регенерацію використаної мембрани шляхом руйнування комплексів хітозан-нікель для подальшого використання мембрани у процесах розділення.

## 1. Матеріали і методи дослідження

### 1.1. Обладнання, мембрани та реагенти

Процес ультрафільтрації досліджували в комірках непроточного типу фірми «Amicon». Об'єм комірки становить  $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ , площа робочої поверхні мембрани -  $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ . Для зниження впливу концентраційної поляризації та гелеутворення на процеси розділення розчин перемішували на магнітній мішалці при 500 об/хв. Робочий тиск величиною 0,3 МПа забезпечували за допомогою стисненого азоту, досліди проводили за температури 23-25 °С.

Під час роботи використовували гідрофільні целюлозні мембрани фірми «Nadin» (Німеччина), а саме: C005F, C010F, C100F з межею молекулярно-масової затримки 5, 10 та 100 кДа відповідно.

Хітозанові пластівці з молекулярною масою 161 кДа та 400 кДа надано фірмою «Sigma» та фірмою «Fluka» відповідно.

Для приготування розчинів сульфату нікелю, гідроксиду натрію, хлороводневої та оцтової кислот використовували реактиви аналітичної чистоти та дистильовану воду. Початкові розчини  $\text{Ni}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  готували у концентрації 8,8 г/дм<sup>3</sup> та 0,1Н відповідно і розбавляли дистильованою водою до 8,8 мг/дм<sup>3</sup> сульфату нікелю та 0,01Н гідроксиду натрію. Як розчинник полімеру використовували кислоти різної природи, а саме:  $\text{HCl}$  та  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , концентрацією 0,01 Н. У дослідженні також використовували розчини  $\text{Ni}_2\text{SO}_4$  з різними значеннями рН. Для цього розчин сульфату нікелю, концентрацією 8,8 мг/дм<sup>3</sup> і рН = 5,6, доводили до значень рН = 4 та рН = 3,2, додаючи 0,975 см<sup>3</sup> та 6,31 см<sup>3</sup> хлороводневої кислоти концентрацією 0,1 Н.

### 1.2. Модифікування мембран

Композиційні мембрани на основі целюлози та хітозану формували методом примусової конвекції розчину хітозану при наданні зовнішнього тиску. Цей метод є новим способом фізичної модифікації мембран, який у літературі ще не описано. Схему формування хітозан-целюлозної мембрани представлено на рис. 1.

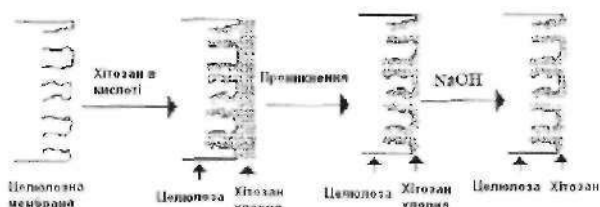


Рис. 1. Схема формування композиційної ультрафільтраційної мембрани

Для модифікування готували розчини хітозану з концентраціями 0,01, 0,025, 0,05 та 0,075 % в  $\text{HCl}$  та 0,025 % в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Розчин перемішували протягом 2 год на магнітній мішалці і залишали на 15-20 год до досягнення рівноважного стану. Для вилучення нерозчинних компонентів розчину хітозану фільтрували крізь воронку Бюхнера для швидкої фільтрації із розміром пор 40 мкм.

Для модифікування використовували целюлозні мембрани C005F, C010F, C100F, що були попередньо оброблені дистильованою водою протягом 2-3 год у чашці Петрі.

Хітозанове покриття на мембрану наносили таким чином: в ультрафільтраційній комірці розміщували целюлозну мембрану з певним значенням радіусу пор. Після цього крізь мембрану під тиском 0,3 МПа пропускали розчин хітозану певної концентрації. Об'єм розчину хітозану становив 50 см<sup>3</sup>. Модифіковану мембрану під робочим тиском нейтралізували спочатку 10 см<sup>3</sup> розчину  $\text{NaOH}$ , а потім 20 см<sup>3</sup> дистильованою водою до нейтральної реакції за універсальним лакмусовим папірцем. При модифікуванні мембрани C010F 0,075% розчином хітозану тиск під час нейтралізації становив 0,1 МПа.

Мембрани, модифіковані в умовах примусової конвекції розчину при наданні зовнішнього тиску, аналізували в процесі ультрафільтрації при  $p = 0,3 \text{ МПа}$ .

### 1.3. Методика дослідження впливу модифікування мембран на селективне затримування та проточність мембран

Розділювальні властивості модифікованих мембран у процесі ультрафільтрації досліджували в комірці непроточного типу фірми «Amicon». Крізь модифіковані мембрани пропускали розчин

сульфату нікелю з певним значенням рН, об'ємом 70 см<sup>3</sup>. При цьому вимірювали швидкість потоку пермеату крізь мембрану, одночасно контролюючи стабільність значення робочого тиску. Для наступних аналізів збирали по 10 см<sup>3</sup> проби пермеату на виході із комірки, відкидаючи перші 5 см<sup>3</sup> фільтрату, щоб запобігти впливу на результати неробочого об'єму комірки.

Коефіцієнти затримки йонів нікелю та хітозану модифікованою мембраною ( $R$ , %) розраховували за формулою:

$$R = \left( 1 - \frac{C_p}{C_0} \right) \cdot 100\%,$$

де  $C_p$  – концентрація речовини у пермеаті, г/дм<sup>3</sup>;  $C_0$  – концентрація речовини у початковому розчині, г/дм<sup>3</sup>.

Об'ємний потік крізь мембрану (питому продуктивність мембрани  $J_v$ , дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> · год) обчислювали за формулою:

$$J_v = \frac{\Delta V}{S \Delta t},$$

де  $\Delta V$  – об'єм фільтрату (дм<sup>3</sup>), що пройшов крізь мембрану з площею  $S$  (м<sup>2</sup>) за певний час  $\Delta t$  (год).

#### 1.4. Визначення концентрації хітозану

Методика визначення концентрації хітозану у водних розчинах була розроблена та відпрацьована на підставі даних роботи [14]. Визначення хітозану у вихідному розчині і розчині після ультрафільтрації проводили методом спектрофотометрії із використанням спектрофотометра СФ-46 (Росія), товщина кювет 1 см.

Для аналізу в пробірці розмішували 0,5 мл досліджуваного розчину, до якого додавали 2,5 мл 0,1 М фосфатного буферу (рН = 6,5) та 0,5 мл 1%-ного розчину нінгідрину в етанолі. Як контроль використовували розчин аналогічного складу, що не містить хітозану. Пробірки кип'ятили протягом 70 хв на водяній бані. Після цього вміст пробірок кількісно переносили у мірні колби на 50 мл. Розчин доводили до мітки дистильованою водою. Далі визначали оптичну густину розчину на довжині хвилі 565 нм відносно контрольного досліджу.

Якщо хітозану було обмаль для спектрофотометричного визначення, то досліджуваний розчин об'ємом 10 см<sup>3</sup> перед аналізом випаровували до сухого залишку за 70 °С. Після випаровування залишок розчиняли в 2,5 см<sup>3</sup> 0,1 М фосфатного буферу (рН = 6,5) та 0,5 см<sup>3</sup> 1%-ного розчину нінгідрину в етанолі та проводили аналіз відповідно до методики. Коефіцієнт концентрування враховували після отримання значень оптичної густини.

#### 7.5. Визначення концентрації катіонів Ni<sup>2+</sup> в пермеаті

Катіони металу в розчині пермеату визначали калориметричним методом [15]. Для аналізу в пробірці розмішували 5 см<sup>3</sup> досліджуваного розчину та додавали 1 см<sup>3</sup> насиченого водного розчину бромиду. Суміш перемішували і додавали 1,2 см<sup>3</sup> концентрованої розчину аміаку та 0,4 см<sup>3</sup> 1,2%-ного розчину диметилглюксиму в 5%-ному розчині NaOH. До отриманої суміші додавали 2,4 см<sup>3</sup> дистильованої води. Для контролю використовували розчин аналогічного складу, що не містить йонів нікелю, при цьому додавали 4,4 см<sup>3</sup> дистильованої води.

Оптичну густину розчину вимірювали за допомогою фотоколориметру КФК-2 при довжині хвилі 540 нм, за якою отримували значення концентрації йонів нікелю на калібрувальній кривій.

#### 1.6. Регенерація мембран

Процес відновлення функціональних властивостей мембрани, модифікованої 0,025%-им розчином хітозану під тиском 0,3 МПа, вивчали в умовах дворазового циклу забруднення-регенерація-забруднення.

Через комірку з забрудненою модифікованою мембраною пропускали розчин хлороводневої кислоти концентрацією 0,001 Н (рН = 3) під робочим тиском. При цьому склад пермеату постійно аналізували на наявність нікелю і хітозану. Розчин кислоти пропускали до повного вимивання нікелю з мембрани. Цей процес триває приблизно 1,5-2 год. Нейтралізацію мембрани проводили 10 см<sup>3</sup> розчину лугу концентрацією 0,01 Н під робочим тиском та дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. Після регенерації проводили аналіз мембрани відповідно до п. 1.3.

## 2. Результати та їх обговорення

### 2.1. Вплив молекулярної маси хітозану на властивості модифікованої мембрани

Збільшення молекулярної маси хітозану значно підвищує його в'язкість при розчиненні, що приводить до концентраційної поляризації на поверхні мембрани, яка модифікується. За рахунок цього значно зростають гідродинамічні властивості мембрани і зменшується радіус її пор. Тобто у разі збільшення молекулярної маси полімеру значення об'ємного потоку падає (рис. 2). Отримані результати підтверджуються даними [16].

Зниження коефіцієнта затримки йонів нікелю зі зростанням молекулярної маси можна пояснити зростанням заряду молекули хітозану при

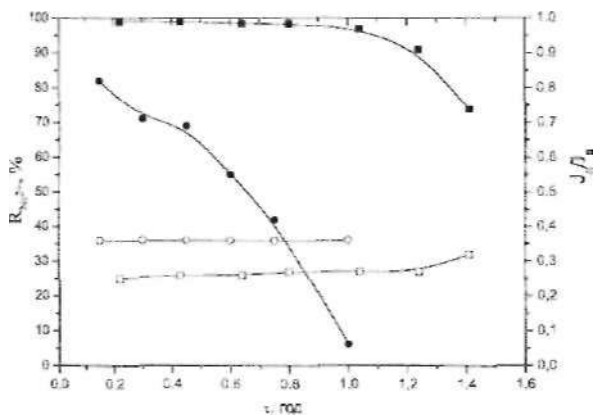
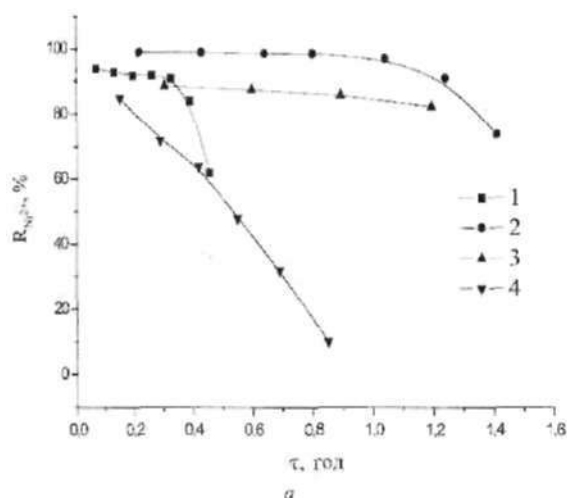


Рис. 2. Вплив молекулярної маси хітозану ( $C_{х\%} = 0,025\%$ ) на коефіцієнт затримки йонів  $Ni^{2+}$   $R_{Ni^{2+}}$ , % (■, ●) та потік пермеату  $J_p$ , л/м<sup>2</sup>·год (□, ○) крізь мембрану C010F, де (■, □) –  $M = 161$  кДа; (●, ○) –  $M = 400$  кДа

молекулярній масі 400 кДа, внаслідок чого значно збільшується сила електростатичного відштовхування молекули хітозану та катіона металу.



## 2.2. Вплив природи розчинника та концентрації розчину хітозану на розділювальні властивості мембрани

Як вже зазначалося, збільшення концентрації хітозану зумовлює підвищення в'язкості розчину, посилюючи таким чином вірогідність концентраційної поляризації та утворення осаду на поверхні мембрани [17]. До того ж адсорбція та утворення багатшарових структур хітозану на поверхні та у порах мембрани призводять до зменшення розміру пор основної мембрани і зростання її гідродинамічних властивостей [13].

Це підтверджується даними, представленими на рис. 3 (б) які свідчать, що об'ємний потік пермеату крізь композитні мембрани знижується з підвищенням концентрації хітозану.

В експерименті швидкості потоку крізь мембрану, модифіковані 0,01%-ним та 0,025%-ним розчинами хітозану, значно відрізняються, тоді

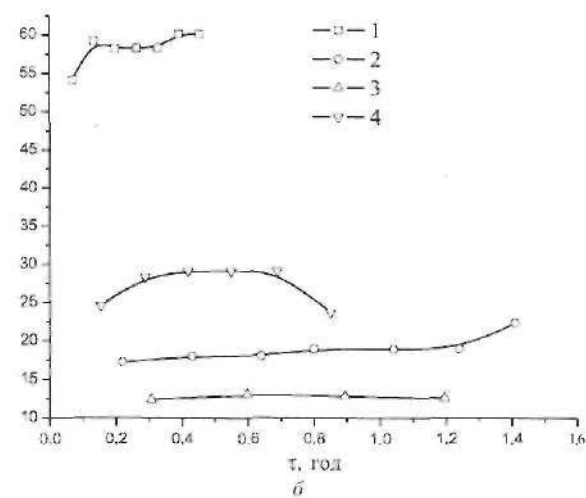


Рис. 3. Коефіцієнт затримки  $R_{Ni^{2+}}$ , % (■, ●, ▲, ▼) (а) йонів  $Ni^{2+}$  та потік пермеату  $J_p$ , л/м<sup>2</sup>·год (□, ○, △, ▽) (б) у процесі ультрафільтрації розчину  $Ni^{2+}$  крізь мембрану C010F, що модифікована хітозаном різної концентрації: 1 – 0,01%; 2 – 0,025%; 3 – 0,05%, 4 – 0,075%

як різниця швидкостей потоку крізь мембрану, модифіковані 0,025%-ним та 0,05%-ним розчинами, незначна, і продуктивність мембрани залишається низькою. Значне падіння об'ємного потоку, ймовірно, відбувається внаслідок більшої агрегації полімеру за умови його високої концентрації і, відповідно, формування щільного шару на поверхні мембрани.

Фільтрування розчину сульфату нікелю крізь немодифіковану целюлозну мембрану не приводить до зміни складу електроліту, а саме - до вилучення йонів нікелю з розчину  $R_{Ni^{2+}} = 0\%$ . Ймовірність утворення стійких комплексів хітозану з йонами важких металів вивчалася раніше [18, 19], проте механізм взаємодії йонів важких металів із хітозановими мембранами невідомий. Як бачимо на рис. 3 (а), модифікування целюлозної

мембрани хітозаном збільшує коефіцієнт затримки йонів нікелю порівняно з початковою мембраною, причому коефіцієнт затримки металу набагато вищий при модифікації мембрани розчином хітозану у хлороводневій кислоті, ніж в оцтовій кислоті (рис. 4).

Дослідження реологічних властивостей системи хітозан - оцтова кислота - вода показали, що розчини поліелектроліту досить структуровані навіть за умов значного протонування аміногруп та їх електростатичного відштовхування [20]. Тобто припускають, що хітозан, розчинений в оцтовій кислоті, значно структурований, ніж розчинений у хлороводневій через послаблене протонування функціональних груп у слабодисоційованій кислоті. Крім цього, структуровання хітозану в оцтовій кислоті може бути

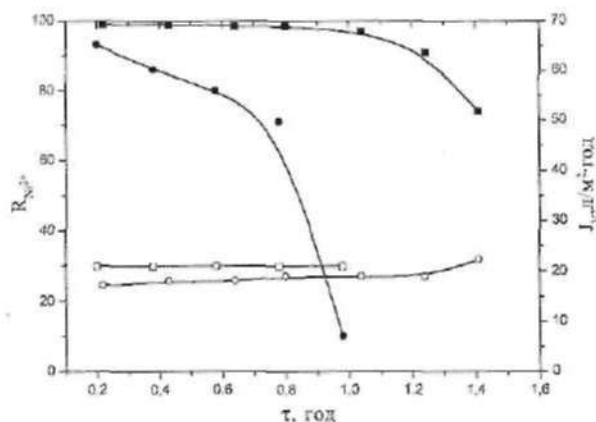


Рис. 4. Вплив природи розчинника хітозану ( $C_{\text{хит}} = 0,025\%$ ) на коефіцієнт затримки йонів  $\text{Ni}^{2+}$   $R_{\text{Ni}^{2+}}$ , % (■, ●) та потік пермеату  $J_v$ , л/м<sup>2</sup>·год (□, ○) крізь мембрану C010F, де (■, □) – HCl; (●, ○) –  $\text{CH}_3\text{COOH}$

пов'язане зі структуруванням самого розчинника, оскільки в'язкість  $\text{CH}_3\text{COOH}$  у 1,3 раза перевищує в'язкість HCl [21]. Ефективний розмір таких макромолекул, очевидно, сприяє їх затримці на поверхні мембрани, про що свідчить значення потоку, тоді як розгалужені за рахунок повної дисоціації у хлороводневій кислоті молекули полікатионіту відштовхуються, не вступають у взаємодію і не утворюють агрегатів, що дає їм можливість легко проникати крізь пори мембрани (значення потоку дещо вище, ніж у випадку з оцтовою кислотою). До того ж структурована система хітозан-оцтова кислота лімітує доступ функціональних груп для зв'язування йонів нікелю. Крім цього, у процесі розчинення біополімеру в оцтовій кислоті, яка має малу константу дисоціації, можливе утворення ефірних груп на кшталт  $\text{NH}-\text{OOCN}_3$  [13]. Слабка дисоціа-

ція ацетату хітозану перешкоджає утворенню комплексів із нонами нікелю і, відповідно, їх затримці композитною мембраною. Формування комплексів полегшується в умовах повної дисоціації аміногруп хітозану в хлороводневій кислоті.

Як вже було зазначено, об'ємний потік пермеату крізь композитні мембрани знижується з підвищенням концентрації хітозану. При цьому коефіцієнт затримання йонів нікелю залишається сталим (95-99%) за концентрацій від 0,01 до 0,05% (рис. 3). Значні коливання коефіцієнтів затримки та об'ємного потоку спостерігаються за концентрації хітозану 0,075%. Це можна пояснити тим, що в умовах великих концентрацій молекули хітозану здатні агрегувати таким чином, що функціональні аміногрупи стають важкодоступними для проникнення йонів нікелю. Однак при цьому спостерігаються досить високі значення об'ємного потоку, що є аномальним у випадку утворення великих агрегатів молекул і щільного гелевого шару. Тому авторами було розроблено іншу методику модифікування мембран за високих концентрацій хітозану. Вона полягає у зниженні робочого тиску при нейтралізації модифікованої мембрани до 0,1 МПа (рис. 5). Це пов'язане з тим, що при робочому тиску (0,3 МПа) швидкість йонів  $\text{OH}^-$  досить висока, і нейтралізація не є повною через недоступність для йонів  $\text{OH}^-$  щільних шарів полімеру (рис. 5, умова 1). При зниженні тиску (рис. 5, умова 2) збільшується час контактування  $\text{OH}^-$  з протонуваними аміногрупами, внаслідок чого повністю нейтралізується модифікована мембрана.

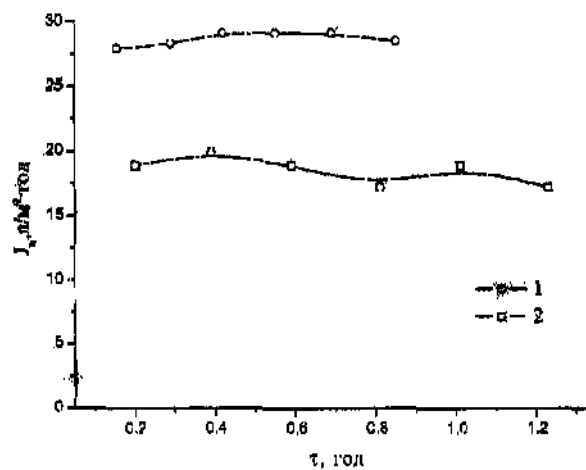
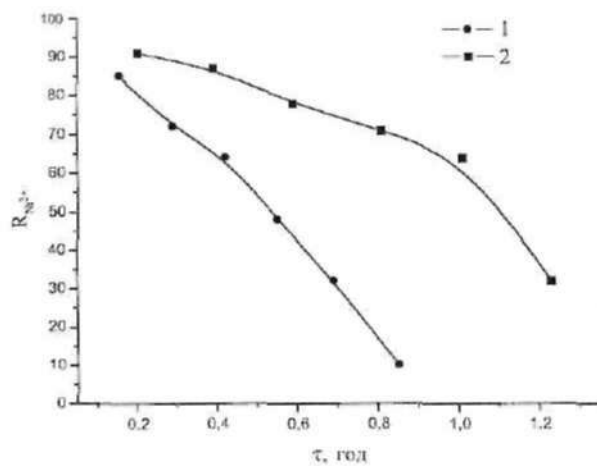


Рис. 5. Потік пермеату  $J_v$ , л/м<sup>2</sup>·год (а) та коефіцієнт затримки  $R_{\text{Ni}^{2+}}$ , % (б) іонів  $\text{Ni}^{2+}$  в процесі ультрафільтрації розчину  $\text{Ni}^{2+}$  крізь мембрану C010F, модифіковану хітозаном ( $C_{\text{хит}} = 0,075\%$ ), за: 1 – умови 1; 2 – умови 2

### 2.3. Залежність ефективності вилучення йонів нікелю від радіусу пор целюлозної мембрани

У разі застосування мембрани з маленькими радіусами пор (C005F) полімерні ланцюги або клубки осаджуються переважно на поверхні мембрани, утворюючи при цьому тонку плівку полімеру [19]. У такому випадку макромолекули не потрапляють у пори мембрани, а лише перекривають їх, і катіони  $Ni^{2+}$  затримуються лише в товщі полімерної плівки, після чого вони вільно проходять крізь пори мембрани, зумовлюючи високі значення об'ємного потоку (рис. 6). При цьому спостерігаються й низькі значення коефіцієнта затримки, оскільки за високих тисків швидкість дифузії йонів металу більша за швидкість утворення комплексу хітозан - нікель.

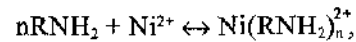
У разі застосування мембрани з великим радіусом пор (C100F) осадження відбувається переважно в порах мембрани, і плівка на поверхні не утворюється. В цьому випадку комплексоутворення відбувається лише в порах, що також

зумовлює високі значення об'ємного потоку та низькі значення коефіцієнта затримки.

Для високої затримки металу необхідно, щоб полімер перебував як на поверхні мембрани, так і в порах. Такі умови було створено на мембрані C010F, про що свідчать високі коефіцієнти затримки йонів  $Ni^{2+}$  та низькі значення об'ємного потоку.

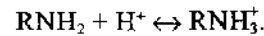
### 2.4. Вплив рН розчину $Ni_2SO_4$ на об'ємний потік та затримку металу

Відомо, що непротонований хітозан, атом азоту якого має неподілену пару електронів, здатний формувати донорні та координаційні зв'язки з перехідними металами [22–24]. Дві групи —ОН та одна — $NH_2$  група захоплюються металом, а четверту сторону координаційного зв'язку займає молекула води або —ОН група, що належить до третього атома карбону. Тоді маємо рівняння:



де  $n$  – середня кількість непротонованого хітозану, який зв'язується з одним атомом металу.

Як відомо, аміногрупи хітозану можуть реагувати з  $H^+$  йонами відповідно до рівняння



Оскільки константа протонування дорівнює 6,3, то це означає, що більше, ніж 20% аміногруп хітозану, є протонованими навіть при рН 6,9 [25].

Згідно з наведеним вище рівнянням зі збільшенням рН зменшується кількість заряджених груп у молекулі хітозану. При цьому дія сил електростатичного відштовхування між молекулами хітозану послаблюється, внаслідок чого посилюється агрегація полімеру [11, 26]. В результаті об'ємний потік пермеату суттєво зменшується, а коефіцієнт затримки зростає (рис. 7).

Очевидно, за відсутності йонів металів або їх хелатних комплексів рН має значний вплив на конфігурацію ланцюгів полімеру [11, 27]. До того ж у кислому середовищі (рН = 3,2) за рахунок конкуруючого перенесення йонів водню атом азоту аміногруп перебуває у протонованому стані, що унеможлиблює взаємодію йонів металу з функціональними групами полімеру [1, 18]. Ланцюги хітозану, в свою чергу, перебувають у розгорнутому стані, не утворюючи при цьому розгалуженої структури, що зумовлює високі значення потоку. При підвищенні рН об'ємний потік зменшується. Пояснюється це тим, що при рН = 4 структура полімеру розгалужена, тому об'ємний потік зменшується швидше, ніж при

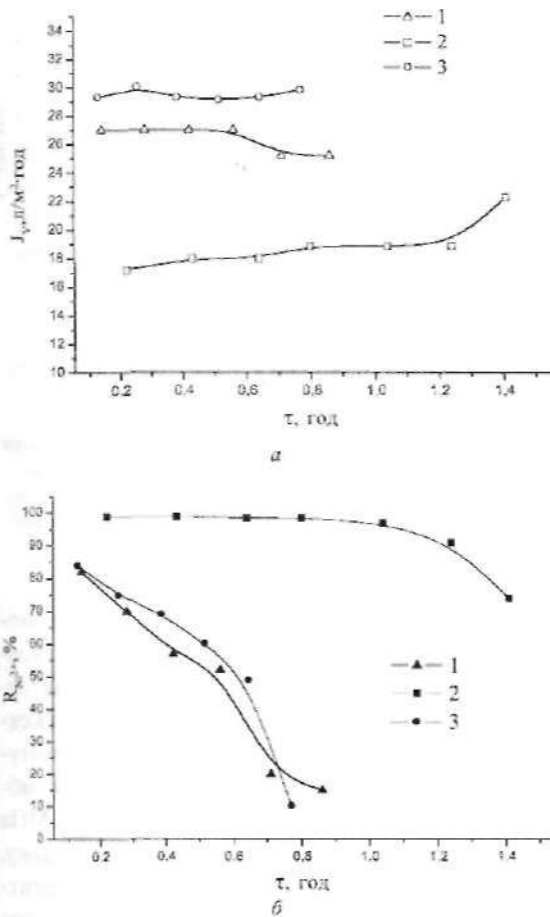


Рис. 6. Потік пермеату  $J_p$ , л·м<sup>2</sup>·год (□, ○, △) (а) та коефіцієнт затримки  $R_{Ni^{2+}}$ , % (■, ●, ▲) (б) йонів  $Ni^{2+}$  в процесі ультрафільтрації розчину  $Ni_2SO_4$  крізь целюлозні мембрани, модифіковані хітозаном із концентрацією 0,025%, де 1 – C005F, 2 – C010F, 3 – C100F

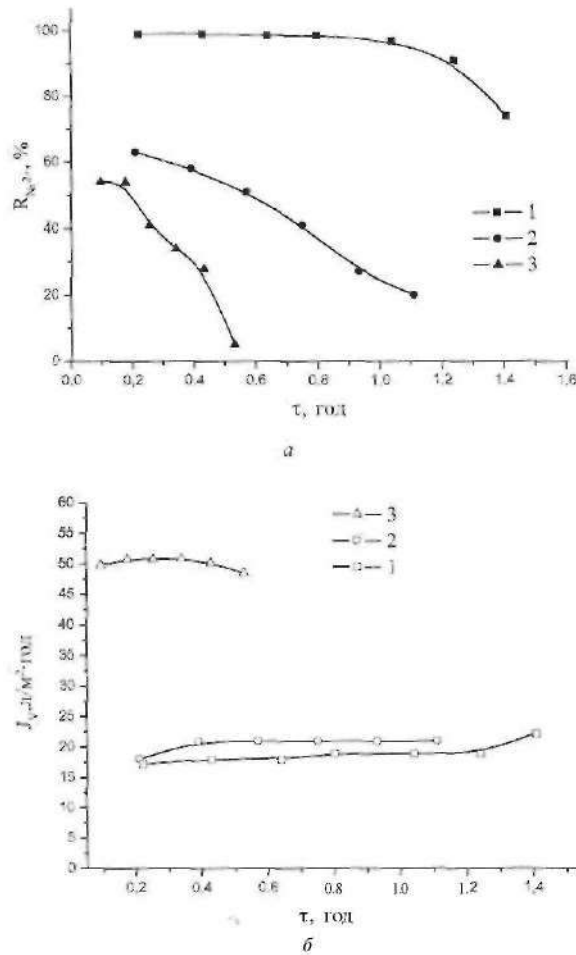
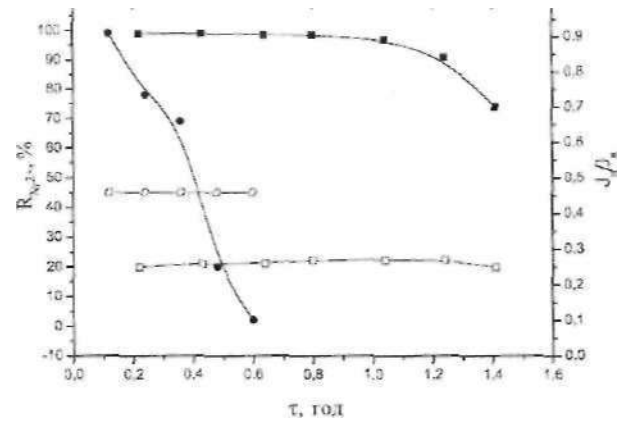


Рис. 7. Вплив рН розчину на коефіцієнт затримки іонів  $Ni^{2+}$ ,  $R_{Ni^{2+}}, \%$  (•, •, Δ) та потік пермеату  $J_v, \text{л/м}^2 \cdot \text{год}$  (•, ○, Δ) крізь мембрану С010F: 1 - рН = 5,6; 2 - рН = 4; 3 - рН = 3,2

рН = 3,2, і йонів нікелю в пермеаті міститься менше. При рН = 5,6 аміногрупи хітозану майже непротоновані і тому дуже добре зв'язують катіони  $Ni^{2+}$ . При цьому утворюється достатньо жорстка структура (слайд), яка не проходить крізь пори мембрани, а осідає на поверхні та у порах, що зумовлює падіння швидкості потоку.

### 2.5. Регенерація модифікованих мембран

Виявлено, що десорбція нікелю кислотою відбувається при рН = 2. Але-за цих умов осад хітозану розчиняється в кислоті й вимивається з мембрани. Підвищення рН розчину до 3 (НС1 0,001 Н) дає змогу затримати біополімер на мембрані і зруйнувати при цьому комплекс хітозан - нікель. Проте дослідження показали, що частина хітозану може вимиватися і при рН = 3. Це залежить від молекулярної маси хітозану, яким модифіковано мембрану. Так, при значенні молекулярної маси 161 кДа мембрани майже не регенеруються, про що свідчать низький коефіцієнт затримки та високе значення потоку регенованої мембрани (рис. 8).



ННЛ. 8. Коефіцієнт затримки іонів  $Ni^{2+}$  (•, •) і потік пермеату  $J_v, \text{л/м}^2 \cdot \text{год}$  (○, ○) мембрани, модифікованої хітошом іі молекулярною масою 161 кДа: (•, ○) - до процесу регенерації, (○, ○) - після процесу регенерації

При молекулярній масі хітозану 400 кДа (рис. 9) показники затримання та потоку відновлюються, хоча частина хітозану потрапила у нермеат при регенерації.

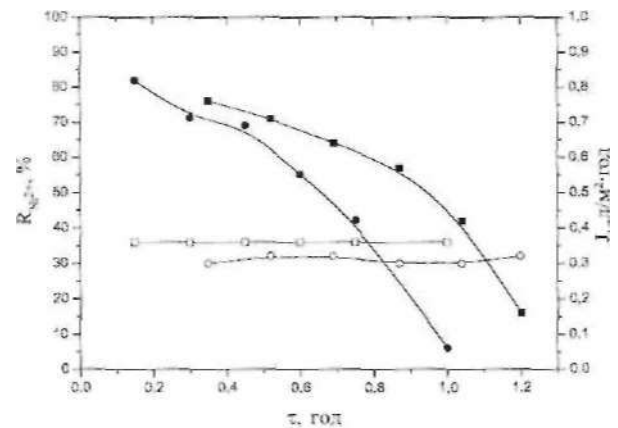


Рис. 9. Коефіцієнт затримки  $R_{Ni^{2+}}, \%$  (■, ●) іонів  $Ni^{2+}$  та потік пермеату  $J_v, \text{л/м}^2 \cdot \text{год}$  (□, ○) мембрани, модифікованої хітошом із молекулярною масою 400 кДа: (●, ○) - до процесу регенерації, (■, □) - після процесу регенерації

### Висновки

З метою проведення ефективного та економічного процесу ультрафільтрації необхідно враховувати оптимальні умови її проведення, які залежать від багатьох факторів. Під час дослідження було встановлено оптимальні умови формування композиційної хітозан-целюлозної мембрани, а саме; при тиску ультрафільтрації 0,3 МПа оптимальною молекулярною масою хітозану, розчиненого в хлороводневій кислоті концентрацією 0,025%, є 161 кДа. Процес виділення йонів нікелю найкраще відбувається на мембрані С010F при початковому значенні рН розчину електроліту 5,6. Встановлено, що при високій концентрації розчину хітозану нейтралізацію

модифікованої мембрани доцільніше проводити при тиску 0,1 МПа.

Було проаналізовано процес регенерації відпрацьованої мембрани і встановлено залежність між молекулярною масою хітозану та здатністю до регенерації мембрани, модифікованої хітозаном цієї молекулярної маси. Так, хітозан із моле-

кулярною масою 161 кДа може вимиватися з поверхні та пор мембрани, внаслідок чого розділювальні властивості мембрани знижуються, а мембрана, модифікована хітозаном із молекулярною масою 400 кДа, добре регенерується за тих умов, за яких протікала регенерація.

Дослідження проведено за фінансової підтримки гранту УНТЦ № 2476.

1. Ruey-Shin Juang, Huey-Jen Shao. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan *II Water Research.*- 2002.- Vol. 36.- P. 2999-3008.
2. Canizares P., Lucas A., Perez A., Camarillo R. Effect of polymer nature and hydrodynamic conditions on a process of polymer enhanced ultrafiltration *II J. Membr. Sci.*- 2005.-Vol. 253.-P. 149-163.
3. Krajewska B. Membrane-based processes with use of chitin/chitosan materials *II Separation and Purification Technology.*- 2005.- Vol. 41.- P. 305-312.
4. Majeti N. V., Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan application *II Reactive & Functional Polymers.*- 2000.- Vol. 46.-P. 1-27.
5. Krajewska B. Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes *II Reactive & Functional Polymers.*- 2001.- Vol. 47.- P. 37-47.
6. Muzzarelli R. A. A. Natural chelating polymer.- Oxford: Pergamon Press, 1973.
7. Yang T. C, Zall R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes *II Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*- 1984.- Vol. 23.- P. 168-172.
8. Jang R. S., Shiau R. C. Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration *II J. Membr. Sci.*- 2000.- Vol. 165.- № 2.- P. 149-163.
9. Yeom C. K, Kim C. U., Kim B. C, Kim K. J., Lee J. M. Recovery of anionic surfactant by RO process: Part I. Preparation of polyelectrolyte-complex anionic membrane *II J. Membr. Sci.*- 2004.- Vol. 143.- № 1-2.- P. 149-163.
10. Musale D. A., Kumar A. Effects of surface crosslinking on sieving characteristics of chitosan/poly (acrylonitrile) composite nanofiltration membranes *II Separation and purification technology.*- 2000.- Vol. 21.- № 1-2.- P. 27-37.
11. Volchek K., Krensel E., Zhilin Yu., Shtereva G., Dytner-sky Yu. Polymer binding/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals *II J. Membr. Sci.*- 1993.- Vol. 79.- № 2-3.- P. 253-272.
12. Vieira M., Tavares C R., Bergamasco R., Petrus J. C. C Application of ultrafiltration-complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater *II J. Membr. Sci.*- 2001.- Vol. 194.- P. 273-276.
13. Вербич С. В., Зайченко М. В., Брук М. Т., Глевацька К. В. Формування і характеристики композиційних хітозан-целюлозних ультрафільтраційних мембран *II Наукові записки НАУКМА.*- 2005.- Т. 42: Хімічні науки і технології.- С. 3-8.
14. Muzzarelli R. A. Colorimetric determination of chitosan *II Anal. Biochem.*- 1998.- Vol. 260.- P. 255-257.
15. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа природных вод.- М.: Химия, 1971.- 376 с.
16. Rong Huei Chen, Horng-Dar Hwa. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane *II Carbohydr. Polym.*- 1996.- Vol. 29.- P. 353-358.
17. Yang L., Hsiao W. W., Chen P. Chitosan-cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and immunoabsorption *II J. Membr. Sci.*- 2002.- Vol. 197.-№ 1-2.- P. 185-197.
18. Oytrou A. C, Monteiro J., Airoidi C. Some Thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions *II J. of Colloid and interface Sci.*- 1999.- Vol. 212.- № 2.- P. 212-219.
19. Вербич С. В., Чорнокур Г. С, Брук М. Т. Видалення міді із водних розчинів методом комплексоутворення-ультрафільтрації// Наукові записки НАУКМА.- 2005. Т. 42: Хімічні науки і технології.- С. 19-25.
20. Вихорева Е А., Роговина С. З., Пчелко О. М., Гальбрайт Л. С. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан-уксусная кислота-вода // Высокомолекулярные соединения.- Серия Б.- 2004.- Т. 43.-№ 6.- С. 1079-1084.
21. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник.- Ленинград: Химия, 1977.- 376 с.
22. Delben E, Muzzarelli R. A. A. Thermodynamic study of the interaction of N-carboxymethyl chitosan with divalent metal ions *II Carbohydr. Polym.*- 1989.- Vol. 11. № 3.- P. 221-232.
23. Varma A. J., Deshpande S. V., Kennedy J. E. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review *II Carbohydr. Polym.*- 2004.- Vol. 55.- № 1.- P. 77-93.
24. Gylieue O., Rekertas R., Salkauskas M. Removal of free and complexed heavy-metal ions by sorbents produced from fly larva shells *II Water Research.*- 2002.- Vol. 36.- № 16.- P. 4128-4136.
25. Muzzarelli R. A. A. *Chitin.* N. Y. Op. cit.-Oxford: Pergamon Press, 1977.-P. 94-101.
26. Anthonsen M. W., Varum K. M., Hermansson A. M., Smidsrod O., Brant D. A. Aggregates in acidic solutions of chitosan detected by static laser light scattering *II Carbohydr. Polym.* - 1994.- Vol. 25.- № 1.- P. 13-23.
27. Rumeau M., Persin E, Sciens V., Persin M., Sarrazin J. Separation by coupling ultrafiltration and complexation of metallic species with industrial water soluble polymers. Application for the removal or concentration of metallic cations *II J. Membr. Sci.*- 1992.- Vol. 73.- № 2-3.- P. 313-322.



*K. Glevatska, S. Verbych, M. Bryk*

**NICKEL REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS  
BY USING COMPOSITE CHITOSAN-CELLULOSE MEMBRANES**

*The process of nickel ions removal from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration has been investigated. The conditions of forming composite membranes on basis of cellulose and chitosan by forced convection methods under pressure were determined. Optimal conditions for highest rejection coefficient of Ni (II) and permeate flux through modified membrane were established. The influence of modification parameters characteristics, such as, the influence of molecular weight of chitosan, nature of solvent and concentration of chitosan solution, radius of cellulose membrane pores and pH of electrolyte solution, has been analyzed. The new modification method of cellulose membranes by high concentration chitosan solution has been developed. The process of membrane regeneration on pollution-regeneration-pollution cycle was investigated and has been established that regeneration process depend on first condition of membrane modification.*