

ВИДАЛЕННЯ МІДІ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ-УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

Досліджено ефективність видалення іонів міді з водних розчинів методом ультрафільтрації, посиленої хітозаном. Визначено коефіцієнт затримки $Cu(II)$ в розчинах, які містять іони одного та багатьох металів, у присутності біополімеру хітозану. Досліджено вплив різних експериментальних параметрів, таких як час взаємодії полімеру з металом, початкова концентрація іонів металу, концентрація фонового електроліту та рН на кінетику видалення іонів міді. Ступінь затримки хітозану збільшується зі зростанням рН через зміну конформації молекул полімеру. Залучення іонів важких металів до комплексоутворення з хітозаном призводить до ефективного видалення іонів металу з розчину. Згідно з феноменом комплексоутворення ступінь затримки іонів металу збільшується зі збільшенням співвідношення хітозану до іонів металу. Було знайдено умови ефективної затримки міді за збереження високої швидкості потоку пермеату крізь ацетатцелюлозну мембрану.

Вступ

Протягом останніх років реагентно-посилена ультрафільтрація використовується для видалення мікродомішок металів із неконцентрованих водних розчинів [1–4]. Цей метод об'єднує два феномени: зв'язування іонів металів за допомогою водорозчинного полімеру та ультрафільтрацію. Через те, що ультрафільтраційні мембрани непридатні до видалення іонів неорганічних речовин внаслідок відносно широких пор, водорозчинні полімери використовують для зв'язування іонів металів та утворення макромолекулярних комплексів, розмір яких перевищує розмір пор мембрани, і тому сприяє їх затримці, в той час як незв'язані йони вільно проходять крізь мембрану. Використовуючи різні водорозчинні полімери з різними функціональними групами за допомогою комплексоутво-

рення з наступною ультрафільтрацією, можна досягти селективного розділення та відновлення важких металів. Утворення комплексів полімер-метал відбувається в гомогенній фазі, тому не виникають труднощі, пов'язані з гетерогенними реакціями, поверхневим переносом та тривалим часом розділення багатофазової системи [5].

Основними чинниками, які впливають на утворення комплексу метал-полімер, є властивості металу та тип полімеру, співвідношення металу до полімеру, рН та присутність інших металів у розчині. Перебіг ультрафільтраційного процесу визначається початковою швидкістю потоку, тиском, температурою, типом мембрани та концентрацією полімеру.

Одним із найважливіших факторів, який впливає на взаємодію іонів металу з полімером, є рН [6, 7]. Слід зазначити, що багато важких металів утворюють малорозчинні гідроксокомплекси при ви-

соких рН [8]. Оскільки чутливість комплексу метал-полімер до рН є різною для різних металів, цей параметр можна використовувати для покращення процесу розділення.

Головною проблемою методу комплексоутворення-ультрафільтрації є знаходження полімеру, який би якомога ефективніше формував комплекси з металом [9-13]. Було доведено, що азот-, сірко- та фосфоровмісні полімери, а також їх похідні можуть утворювати комплекси з більшістю важких металів [14, 15]. Крім цього, в технологіях водоочищення бажане використання безпечних для здоров'я людини полімерів, тому останнім часом дослідження процесів водопідготовки сконцентровано на пошуку ефективних природних полімерів. У цьому сенсі є цікавим застосування біополімеру хітозану для видалення іонів важких металів із водних розчинів [16]. Хітозан - природна речовина, яку отримують шляхом деацетилювання хітину і яка цілком екологічно безпечна, легко розкладається, її цикл розпаду не спричиняє негативного впливу на довкілля, а наявність аміно- та гідроксигруп робить хітозан добрим комплексоутворювачем, здатним до формування координаційних зв'язків [17, 18]. Крім того, хітозан є порівняно дешевим, бо хітин є другим, після целюлози, найпоширенішим біополімером у природі. Ці властивості хітозану роблять його перспективним у застосуванні в процесах комплексоутворення-ультрафільтрації.

Таким чином, метою цієї праці було дослідження можливості видалення іонів $\text{Cu}(\text{II})$ із водних розчинів, застосовуючи хітозан для посилення ультрафільтрації. Представлено експериментальні дослідження впливу рН, співвідношення концентрацій хітозану до міді, природи і концентрації фоновому електроліту та природи мембран на ефективність очищення води від іонів міді.

Матеріали й методи дослідження

Обладнання, мембрани та реагенти

Дослідження процесу ультрафільтрації проводили в непроточних комірках виробництва Мукачівського заводу комплексних лабораторій (рис. 1). Об'єм комірки - $0,18 \text{ м}^3$, площа робочої поверхні мембрани - $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, робочий тиск - $0,1 \text{ МПа}$. Для зниження впливу концентраційної поляризації та гелеутворення на процеси розділення розчин перемішували магнітною мішалкою при 500 об/хв . Тиск у комірці контролювали, подаючи з балону стиснений азот через редуктор, експерименти проводили при температурі $23-25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Під час роботи використовували гідрофільні ацетатцелюлозні мембрани УАМ-300 і УАМ-1000 фірми «Владипор», Росія. Об'ємний потік дистильованої води J_v , після усадження зазначених мембран не змінювався протягом 2 год і становив $63-66 \text{ дм}^3/(\text{м}^2\text{год})$ і $220-230 \text{ дм}^3/(\text{м}^2\text{год})$ відповідно.

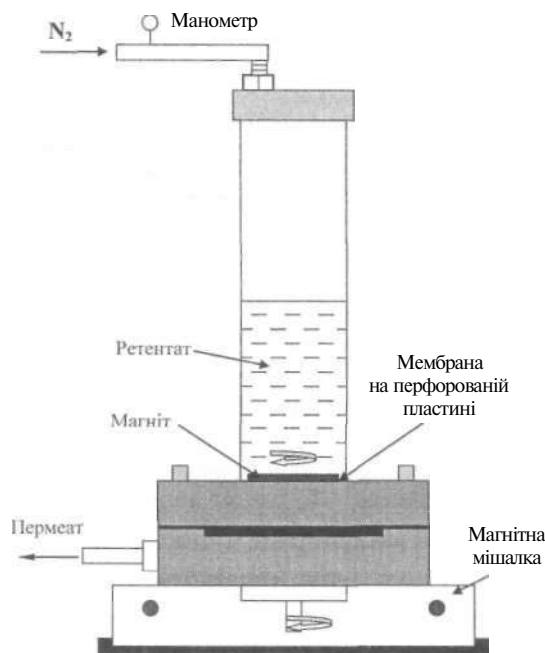


Рис. 1. Схема установки для ультрафільтрації

Хітозанові пластівці, одержані із панцирів крабів, було надано для роботи Московською текстильною академією (Росія). Молекулярна маса хітозану визначалась згідно з рівнянням Марка-Куна-Гувінка методом вимірювання характеристичної в'язкості й становила $1,7 \cdot 10^5$. Всі реагенти були аналітичної чистоти, для приготування розчинів використовували дистильовану воду. Готували два типу розчинів: сульфат міді в дистильованій воді та хітозан в $0,01 \text{ М HCl}$. Перед ультрафільтрацією два розчини змішували протягом 2 год на орбітальній мішалці OS 20 при частоті обертання 180 об/хв і залишали на $15-20 \text{ год}$ до досягнення рівноважного стану. Для підтримання потрібного значення рН додавали незначну кількість HCl або NaOH .

Методика аналізу

При розділенні модельних розчинів ультрафільтрацією перші 5 см^3 фільтрату відкидали, щоб запобігти впливу неробочого об'єму комірки на результати. Потік пермеату та коефіцієнт затримки визначали на підставі аналізу решти фільтрату протягом ультрафільтрації. Об'ємний потік розчину крізь мембрану J_v розраховували так:

$$J_v = \frac{\Delta V}{S \Delta t}, \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}, \quad (1)$$

де ΔV - об'єм фільтрату (дм^3), що пройшов крізь мембрану площею S (м^2) протягом часу Δt (год).

рН розчину вимірювали за допомогою рН-метра (модель рН-150МА). Концентрацію міді в розчині визначали методом колориметричного аналізу з використанням діетилдітіокарбонату свинцю [19]. Для встановлення кількості хітозану в пермеаті зразки випарювали з метою концентрування полі-

меру та подальшого визначення його концентрації за методом [20].

Коефіцієнт затримування міді та хітозану (R_{Cu} , R_{xit} , %) розраховували за формулою:

$$R = \left(1 - \frac{C_n}{C_0}\right) \cdot 100, \quad (2)$$

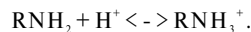
де C_n і C_0 відносяться до концентрації речовини в пермеаті та у початковому розчині відповідно.

Початкову концентрацію міді в ретентаті також перевіряли з метою контролю масового балансу, похибка не перевищувала 3 %.

Результати та обговорення

Вплив рН розчину на об'ємний потік та затримку металу

Як бачимо з рис. 2, потік пермеату падає при зростанні рН розчину. Очевидно, за відсутності іонів металів або їх хелатних комплексів рН має значний вплив на конфігурацію ланцюгів полімеру [8, 13, 21]. Як відомо, аміногрупи хітозану можуть реагувати із H^+ іонами відповідно до рівняння:



Оскільки константа протонування дорівнює 6,3, це означає, що понад 20 % аміногруп хітозану є протонованими навіть при рН 6,9 [22]. Згідно з наведеним вище рівнянням, зі збільшенням рН зменшується кількість протонованих позитивно заряджених груп у молекулі хітозану. При цьому дія сил електростатичного відштовхування між молекулами хітозану послаблюється, внаслідок чого посилюється агрегація полімеру [8, 12, 23]. Подальше підвищення рН до 7, значення якого відповідає ізоелектричній точці хітозану [24], може зумовлювати утворення більш рухливих агрегатів за рахунок їх згортання у клубки. Такі агрегати можуть або проникати в пори мембрани, якщо їх розмір співвідноситься із розміром пор, або осаджуватись на її поверхні, утворюючи рухливий шар,

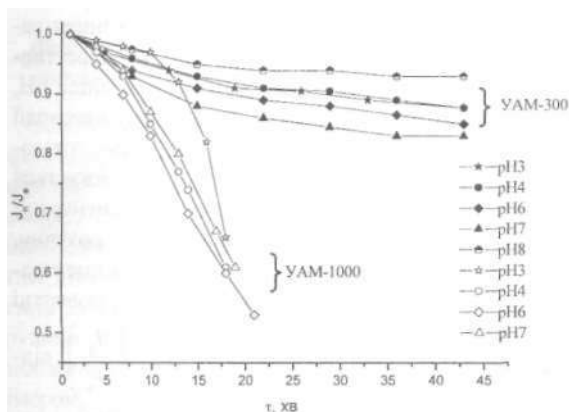


Рис. 2. Вплив рН на об'ємний потік розчину хітозану (10 мг/л) крізь мембрани УАМ-300 (зафарбовані позначки) та УАМ-1000 (прозорі позначки) при тиску 0,1 МПа

здатний до стискання. У будь-якому випадку при цьому підвищується гідродинамічний опір мембрани і, як наслідок, відбувається зниження потоку пермеату крізь мембрану. Більше того, низькі

значення нормованого потоку $\left(\frac{J_v}{J_w}\right)$, отримані при

використанні мембрани УАМ-1000, порівняно з мембраною УАМ-300, пояснюються відкладенням агрегатів хітозану у більших за розміром порах мембрани УАМ-1000. Відповідно до рис. 2 (прозорі позначки), об'ємний потік крізь мембрану УАМ-1000 різко зменшується протягом ультрафільтрації, і відхилення від J_w становить близько 50 %. Така динаміка процесу вказує на зростання гідродинамічного опору мембрани внаслідок блокування її пор полімерними ланцюгами або агрегатами залежно від рН початкового розчину. Зростання товщини шарів макромолекул хітозану, що відкладаються на поверхні пор, призводить до зміни розміру та розподілу пор в мембрані [25, 26]. Це підтверджується також дослідженнями впливу молекулярної орієнтації полімерів та деформації зсуву на розмір пор порожнинно-волоконних ультрафільтраційних мембран [27]. У [28] зазначено, що під час мікрофільтрації в системах непроточного типу колоїдні частки можуть відкладатися в порах мембрани в більшій кількості, ніж на її поверхні. Протягом фільтрації змінюються характеристики осаду і, відповідно, опір мембрани. При застосуванні мембрани з меншими розмірами пор осадження полімерних ланцюгів або клубків відбувається в основному на поверхні мембрани УАМ-300, що призводить до різкого підвищення концентрації макромолекул і зумовлює явище концентраційної поляризації [1]. За рахунок утворення рухливого гелеподібного шару на поверхні мембрани УАМ-300 її продуктивність знижується не більше, ніж на 27 % (рис. 2, зафарбовані позначки). Отримані результати добре співвідносяться із даними [29], які свідчать про те, що в процесі ультрафільтрації розчинів хітозану найбільшого забруднення зазнає мембрана з більшим розміром пор.

Встановлено, що в лужних розчинах ζ -потенціал хітозану набуває від'ємних значень і дорівнює приблизно -20 мВ [30]. При рН > 7 високі

значення потоку $\left(\frac{J_v}{J_w}\right)$ зберігаються протягом ультрафільтрації за рахунок формування великої кількості нерозчинних, надзвичайно рухливих агрегатів молекул хітозану, які не можуть висаджуватись на поверхні мембрани внаслідок електростатичного відштовхування як між макромолекулами та поверхнею мембрани, так і між собою (рис. 2).

Подібні тенденції у динаміці зміни потоку пермеату при збільшенні рН початкового розчину від 3 до 8 спостерігаються і в присутності металів (рис. 3). Показано, що при рН < 5 ефективність затримки іонів міді мало залежить від присутності хітозану

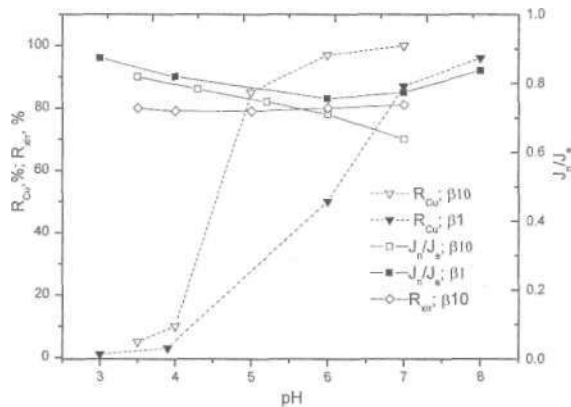
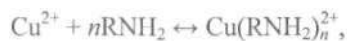


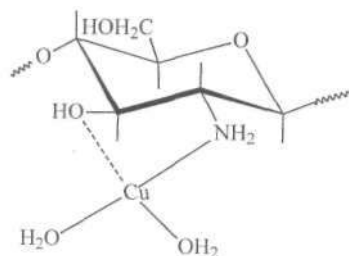
Рис. 3. Вплив pH початкового розчину на коефіцієнт затримки міді (R_{Cu} – ▽, Δ) і хітозану (R_{nit} – ◇) та потік пермеату (J_p/J_w – ■, □) при різних співвідношеннях хітозан/мідь: $\beta = 1$ (▽, ■); $\beta = 10$ (Δ, □, ◇)

в розчині, який підлягає обробці, і підвищується у разі збільшення pH. У кислому середовищі за рахунок конкуруючого переносу іонів водню атом азоту аміногруп перебуває у протонізованому стані, що унеможливує взаємодію іонів металу з функціональними групами полімеру [24]. Коефіцієнт затримання міді, наприклад, при pH 4 не перевищує 10 %, тоді як у нейтральному середовищі він становить майже 100% (рис. 3). Зростання коефіцієнта затримання іонів міді при збільшенні pH можна пояснити утворенням комплексів за реакцією, що наведена нижче. На підставі результатів цієї роботи та попередніх досліджень [31] можна стверджувати, що в процесі ультрафільтрації за певних умов ефективність видалення іонів міді із водних розчинів у присутності хітозану збільшується в 5-7 разів порівняно з розчином, що не містить біополімер.

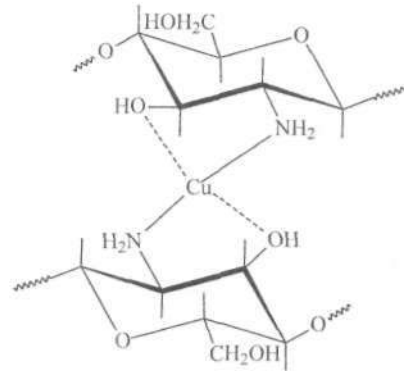
Відомо, що непротонований хітозан, атом азоту якого має неподілену пару електронів, здатний формувати донорно-координаційні зв'язки з перехідними металами [17, 18, 32]. Дві -ОН- та одна -NH₂- група зв'язуються металом, а четвертий координаційний зв'язок займається молекулою води або -ОН- групою, що належить до третього атому вуглецю. Тоді маємо рівняння



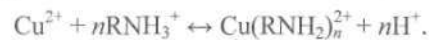
де n - середня кількість непротонованого хітозану, який зв'язується з одним атомом металу. Координаційна модель існування стійких комплексів міді з хітозаном, що наведена нижче, підтверджується термодинамічними вимірюваннями взаємодії міді та зазначеного біополімеру [33]:



або



Послудуючи два вищенаведені рівняння, отримуємо:



Відповідно до цього рівняння зростання pH початкового розчину сприяє формуванню комплексів метал-хітозан і, таким чином, підвищенню коефіцієнта затримки металу (рис. 3). При pH > 7 починають утворюватись стійкі агрегати мідь-хітозан, які формують рухливий гелевий шар на верхній мембрани, що сприяє видаленню іонів міді із розчину, не впливаючи суттєво на трансмембранний потік. Крім цього, високі значення коефіцієнту затримки металу ($R_{Cu} = 100$ %) можуть додатково бути зумовлені формуванням гідроксокомплексів міді у лужному середовищі та їх подальшим висадженням на поверхні мембрани.

Ефективність вилучення іонів міді залежно від співвідношення хітозан/метал

Як бачимо на рис. 3, чим більше співвідношення хітозан/мідь (β), тим ефективніше вилучення металу із розчину, через те що утворюється більша кількість зв'язків іонів металу з біополімером, який має вищу концентрацію в розчині. В попередніх дослідженнях було встановлено, що максимальна адсорбційна ємність хітозану для іонів міді становить близько 2,2 ммоль/г сухої речовини [24], це відповідає співвідношенню концентрацій хітозан/мідь (β), яке дорівнює 10. Ефективність затримання міді тим більша, чим вище pH, що підтверджує координаційну природу взаємодії між металом і первинними аміногрупами хітозану. Однак об'ємний потік поступово знижується зі збільшенням pH і β . Збільшення концентрації хітозану зумовлює підвищення в'язкості розчину, посилюючи таким чином вірогідність концентраційної поляризації та утворення осаду на поверхні

мембрани. Суттєве зниження потоку $\left(\frac{J_v}{J_w}\right)$ від-

бувається при вищій концентрації хітозану у початковому розчині за умови однакового співвідношення $\beta = 10$ (рис. 4). У цьому випадку початкові масові концентрації хітозану становили 50, 100 і

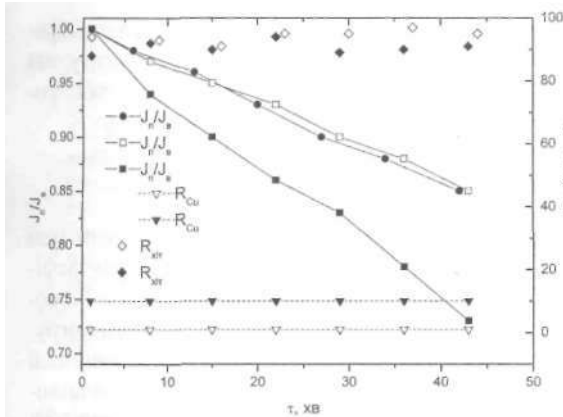


Рис. 4. Зміна потоку пермеату J_p/J_0 (●, □, ▽), коефіцієнтів затримки міді R_{Cu} (▼, Δ) та хітозану R_{Ni} (◇, ◆) під час ультрафільтрації розчинів з рН 4, $\beta = 10$ та різними початковими концентраціями: (□, Δ, ◇) – хітозан 50 мг/л – Cu(II) 5 мг/л; (●, ▼) – хітозан 100 мг/л – Cu(II) 10 мг/л; (■, ◆) – хітозан 300 мг/л – Cu(II) 30 мг/л

300 мг/л, а міді відповідно 5, 10 і 30 мг/л. Значне падіння об'ємного потоку, можливо, відбувається внаслідок більш посиленої агрегації полімеру за умови його високої концентрації і, відповідно, формування щільного шару на поверхні мембрани, при цьому зміна початкової концентрації хітозану в 6 разів практично не впливає на коефіцієнт його затримки, який залишається на рівні приблизно 95 % (рис. 4). В умовах цього експерименту незначний ступінь вилучення іонів міді пояснюється низьким рН розчину.

Отже, з метою проведення ефективного процесу ультрафільтрації необхідно враховувати оптимальну концентрацію полімеру, зокрема таку, яка б забезпечила необхідний ступінь зв'язування металу в комплекс при збереженні високої швидкості потоку пермеату. Необхідно зазначити, що за певних умов ($C_{Cu} = 0,156$ мМ, $P = 0,1$ МПа) ефективного вилучення іонів міді ($R_{Cu} = 98$ %) можна досягнути при рН 6 і $\beta = 10$ на мембрані УАМ-300, в цьому випадку потік $\frac{J_p}{J_0} = 0,86$.

Вплив природи та концентрації фонового електроліту на затримку іонів міді

Відомо, що іонна сила розчину впливає на ефективність зв'язку між іонами металів та полімерними лігандами внаслідок електростатичної взаємодії [8, 12]. Збільшення концентрації солі й, відповідно, іонної сили розчину призводить до стиснення подвійного електричного шару і послаблення зв'язків іонів металів із функціональними групами полімеру [34]. Внаслідок цього вільні іони металу, які не утворюють комплексів із полімером, проходять крізь мембрану, зумовлюючи низький ступінь затримки.

Встановлено, що за низької концентрації солей хлоридів натрію та кальцію в розчині ефективність вилучення міді практично не залежить від

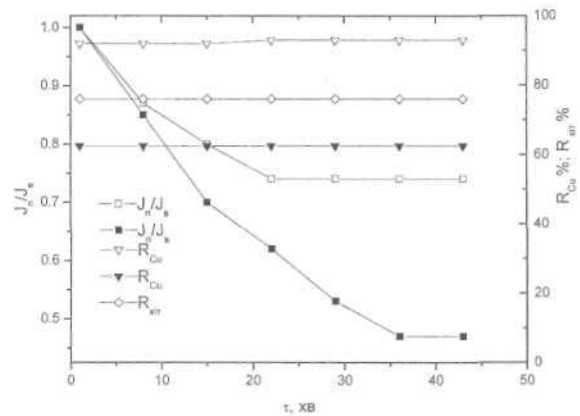


Рис. 5. Вплив концентрації солей NaCl та CaCl₂ на об'ємний потік J_p/J_0 (□, ■), коефіцієнт затримки міді R_{Cu} (Δ, ▼) та хітозану R_{Ni} (◇) під час ультрафільтрації крізь мембрану УАМ-300 розчинів з рН 5,5, які містять: Cu²⁺ – 0,156 мМ, Ca²⁺ – 0,25 мМ, Na⁺ – 0,43 мМ (□, Δ, ◇) та Cu²⁺ – 0,156 мМ, Ca²⁺ – 25 мМ, Na⁺ – 44 мМ (■, ▼)

присутності електроліту, і тільки при концентрації неорганічних солей в 400 разів більшій, ніж концентрація міді, коефіцієнт затримки знижується в 1,5 разу (рис. 5), а вміст іонів натрію в розчині більший, ніж міді в 550 разів, майже не впливає на її вилучення (рис. 6). Наведені дані добре співвідносяться із результатами робіт [12, 35] і підтверджують припущення про координаційний механізм зв'язку. Щодо потоку зафіксовано, що він знижується в присутності навіть незначної кількості суміші солей NaCl і CaCl₂. Таке падіння

може бути зумовлено конформаційними

змінами в комплексах хітозан/мідь, які, очевидно, схильні до формування більш розтягнутої ланцюгової структури в присутності електролітів [23]. При цьому утворюється щільніша структура полімеру на поверхні мембрани, що підтверджується

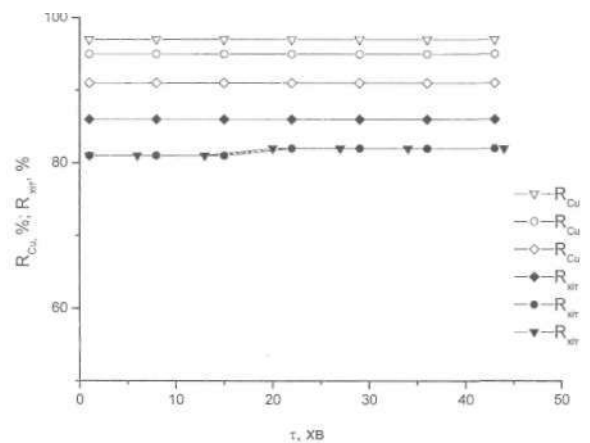


Рис. 6. Коефіцієнт затримки міді (R_{Cu} – Δ, ○, ◊) та хітозану (R_{Ni} – ▼, ●, ◆) під час ультрафільтрації через мембрану УАМ-300 розчинів з початковою концентрацією Cu²⁺ 0,156 мМ, рН 5,5 залежно від концентрації NaCl: Δ, ▼ – Na – 8,6 мМ; ○, ● – Na – 17 мМ; ◊, ◆ – Na – 86 мМ

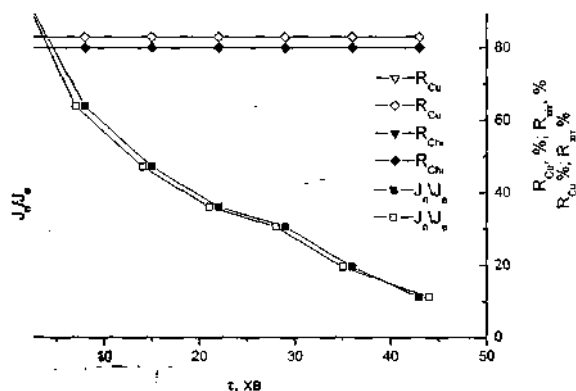


Рис. 7. Вплив фонового електроліту на коефіцієнт затримки міді R_{Cu} (Δ , \diamond) та хітозану R_{CHT} (∇ , \blacklozenge) і потік пермеату J_p/J_w (\blacksquare , \square) крізь мембрану УАМ-300 розчинів, які містять іони $Cu^{2+} - Na^+$ (Δ , ∇ , \square) та $Cu^{2+} - Ca^{2+}$ (\diamond , \blacklozenge), рН розчинів 5,5, початкові концентрації: $Cu^{2+} - 0,156$ мМ, $Na^+ - 0,44$ мМ, $Ca^{2+} - 0,25$ мМ

підвищенням коефіцієнта затримки хітозану в присутності електроліту більшої концентрації (див. рис. 6). Однак вміст $CaCl_2$ в розчині по-іншому впливає на вилучення міді, ніж $NaCl$. Ми встановили, що при рН розчину 5,5 та інших однакових умов процесу ультрафільтрації коефіцієнт затримки міді із розчину хлориду кальцію становить 83 %, а з розчину хлориду натрію - 92 %. Очевидно, що при однакових концентраціях солей іонна сила розчину $CaCl_2$ більша, ніж розчину $NaCl$, крім цього, можливо, відбувається конкуруюча взаємодія активних груп хітозану з іонами міді та кальцію (рис. 7). Доцільно також зазначити, що навіть за умови однакової іонної сили, двозарядні іони більшою мірою стискають подвійний електричний шар, ніж однозарядні, послаблюючи тим самим електростатичну взаємодію іонів металів із зарядженими агрегатами полімеру.

Також встановлено, що вплив рН розчину на ступінь вилучення міді та потік пермеату в присутності солей залишається таким самим, як і у випадку ультрафільтрації чистого розчину $CuSO_4$ і хітозану, тобто в кислому середовищі (рН 3) іони міді не утво-

рюють комплексів і вільно проходять крізь мембрану, тоді як підвищення рН розчину електроліту, що містить солі $NaCl$ і $CaCl_2$, з 4,0 до 5,5 зумовлює зростання коефіцієнту затримки міді з 72 % до 95 %.

Висновки

Досліджено ефективність затримки іонів міді із водних розчинів методом посиленої ультрафільтрації з утворенням комплексів металу з біополімером хітозаном. Взаємодія металу із аміногрупами хітозану являє собою координаційний зв'язок. За рахунок введення хітозану в початковий розчин, який підлягає ультрафільтраційній обробці, затримка іонів міді збільшується в 5-7 разів у порівнянні з розчином, що не містить біополімер, і досягає майже 100 %.

Показано, що рН розчину має найбільший вплив на потік пермеату і видалення іонів міді, незалежно від наявності неорганічних солей у розчині. Для досягнення ефективності процесу необхідно розглядати комплексно вплив співвідношення хітозан/мідь β на коефіцієнт затримки металу R_{Cu} та на потік пермеату $\left(\frac{J_p}{J_w}\right)$. Найефективнішого вилучення іонів

міді ($R_{Cu} = 98$ %) можна досягти при рН 6 і $\beta = 10$ на мембрані УАМ-300 при тиску $P = 0,1$ МПа, в цьому випадку потік $\frac{J_p}{J_w} = 0,86$.

Введення в розчин $NaCl$ (електроліт типу 1-1) практично не впливає на затримку іонів міді, тоді як в присутності $CaCl_2$, (електроліт типу 2-1) видалення міді із розчину погіршується внаслідок стискання подвійного електричного шару агрегатів хітозану та зменшення електростатичної взаємодії іонів металів із біополімером.

Забруднення мембран є порівняно суттєвим для мембран з більшою продуктивністю щодо води, тобто вищим значенням J_w , і більшим співвідношенням хітозану до міді β .

Дослідження виконано за фінансової підтримки УНТЦ; грант № 2476.

1. Брык М. Т., Цаток Е. А. Ультрафильтрация.- К.: Наук, думка, 1989.-288 с.
2. Mı̇slehı̇ddı̇noglul J., Uludag Y., Ozbelge H. O., Yılmaz L. Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixtures via polymer enhanced ultrafiltration II J. Membr. Sci.- 1998.- Vol. 140, № 2.- P. 251-266.
3. Llorens J., Pujola M., Sabate J. Separation of cadmium from aqueous streams by polymer enhanced ultrafiltration: a two-phase model for complexation binding II J. Membr. Sci.-2004.- Vol. 239, № 2.- P. 173-181.
4. Juang R.S., Xu Y.-Y., Chen C.-L. Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration III J. Membr. Sci.- 2003.- Vol. 218, № 1-2.- P. 257-267.
5. Tavlarides L. L., Bae J. H., Lee C. K. Solvent extraction, membranes and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation II Sep. Sci. Tech.- 1987.- Vol. 22, № 2.- P. 561-569.
6. Bayer E., Spivakov B. Ya., Geckeler K. E. Poly(ethyleneimine) as complexing agent for separation of metal ions using membrane filtration II Polym. Bull.- 1985.- Vol. 13, № 1.- P. 307-315.
7. Solphan D., Sahan M. Concentration and separation of metallic ions from aqueous solutions by using EC-PEG4000 alloy membranes II J. Appl. Polym. Sci.- 1993.- Vol. 48, № 12.- P. 2091-2113.
8. Volchek K., Krentsel E., Zhilin Yu., Shtereva G., Dytynsky 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.
9. Geckeler K. E., Shkinev V. M., Spivakov B. Ya. Liquid-phase polymer-based retention (LPR) - A new method for selective ions separation II Sep. Purif. Methods.- 1988.- Vol. 17, № 2.- P. 105-111.
10. Mavrov V., Petrova I., Davorsky K., Manalov S. Studies of the UF-25 PAN membrane characteristics in the complexing ultrafiltration process of Cu, Ni and Co with polyvinylalcohol II Desalination-1991.-Vol. 83, № 1-3.-P. 289-300.
11. Strathman H. Selective removal of heavy metal ions from aqueous solutions by diafiltration of macromolecular complexes II Sep. Sci. Tech.- 1980.-Vol. 15.-X8 3.-P. 1135-1147.

12. Juang R. S., Chen M. N. Retention of copper-EDTA chelates from dilute aqueous solutions by a polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process // *J. Membr. Sci.*- 1996.-Vol. 119, № 1.-P. 25-37.
13. Rimeau M., Persia F., 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 // *J. Membr. Sci.*- 1992.- Vol. 73, № 2-3.- P. 313-322.
14. Geckeler K. E., Lange G., Eberhardt #., Bayer E. Preparation and application of water soluble polymer-metal complexes // *Pure Appl. Chem.*- 1980.-Vol. 52, № 1.-P. 1883-1887.
15. Shkinev V. M., Vorob'eva G. A., Spivakov B. Ya., Geckeler K. E., Bayer E. Enrichment of arsenic and its separation from other elements by liquid-phase-polymer-based retention // *Sep. Sci. Tech.*- 1987.- Vol. 22, № 1-2.- P. 2165-2180.
16. Juang R.S., Shiau R.-C. Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration // *J. Membr. Sci.*,-2000.-Vol. 165, № 2.- P. 159-167.
17. Guibal E., Saucedo I., Jansson-Charrier M., Delanghe B., Le Cloirec P. Uranium and vanadium sorption by chitosan and derivatives // *Water. Sci. Technol.*- Vol. 30, № 9.- P. 183-190.
18. Onsoyen E., Skaugrud O. Metal recovery using chitosan // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*- 1990.- Vol. 49, № 4.- P. 395-404.
19. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. - М.: Химия, 1971.-376 с.
20. Muzzarelli R. A. A. Colorimetric determination of chitosan // *Anal. Biochem.*- 1998.- Vol. 260, № 2.- P. 255-257.
21. Geckeler K. E., Volchek K. Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers // *Environ. Sci. Technol.*- 1996.- Vol. 30, № 3.- P. 725-733.
22. Muzzarelli R. A. A. Chitin. N.Y.: Pergamon Press, 1977.- P. 94-101.
23. 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 // *Carbohydr. Polym.*- 1994.-Vol. 25, № 1.-P. 13-23.
24. Вербич С. В., Брик М. Т., Чорнокур Г. С. Видалення міді з водних розчинів з використанням хітозану // Наукові записки НАУКМА. Хім. науки і технол.-2004,-№ 28.- С 21-25.
25. Lipp P., Lee C. #., Fane A.G., Fell C G. D. A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions // *J. Membr. Sci.*- 1988.-Vol. 36.-P. 161-177.
26. Scoff K., McConvey I. F., Adhamy A. Application of crossflow microfiltration to emulsion separation in extraction processes // *J. Membr. Sci.*- 1992.- Vol. 72, № 3.- P. 245-257.
27. Qin J.-J., Wang R., Chung T.-S. Investigation of shear stress effect within a spinneret on flux, separation and thermomechanical properties of hollow fiber ultrafiltration membranes // *J. Membr. Sci.*-2000.-Vol. 175, № 2.- P. 197-213.
28. Suarez J. A., Veza J. M. Dead-end microfiltration as advanced treatment for wastewater // *Desalination.*- 2000.- Vol. 127, № 1.-P. 47-58.
29. Juang R.S., Chiou C.-H. Feasibility of the use of polymer-assisted membrane filtration for brackish water softening // *J. Membr. Sci.*,-2001.-Vol. 187, № 1-2.- P. 119-127.
30. Zhi-Ping Zhao, Zhi Wang, Shi-Chang Wang. Formation, charged characteristic and BSA adsorption behavior of carboxymethyl chitosan/PES composite MF membrane // *J. Membr. Sci.*,- 2003.- Vol. 217, № 1-2.-P. 151-158.
31. Alpatova A., Verbych S., Bryk M., Nigmatullin R., H Hal N. Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation-ultrafiltration process // *Separation and Purification Technology.*- 2004.- Vol. 40, № 2.- P. 155-162.
32. Delben F., Muzzarelli R. A. A. Thermodynamic study of the interaction of N-carboxymethyl chitosan with divalent metal ions // *Carbohydr. Polym.*- 1989.- Vol. 11, № 3.- P. 221-232.
33. Oyrton A. C., Monteiro Jr., Airoidi C. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions // *J. Colloid. Interf. Sci.*- 1999.- Vol. 212, № 2.- P. 212-219.
34. Tabatahai A., Scamehorn J. F., Christisn S. D. Water softening using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration // *Sep. Sci. Technol.*- 1995.- Vol. 30.- P. 211-219.
35. Rouzina /., Bloomfield V. A. Competitive electrostatic binding of charged ligands to polyelectrolytes: planar and cylindrical geometries // *J. Phys. Chem.*- 1996.- Vol. 100, № 1.- P. 4292-4305.

S. Verbych, G. Chornokur, M. Bryk

COPPER REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY COMPLEXATION-ULTRAFILTRATION METHOD

The efficiency of copper ions removal from aqueous solutions has been investigated by means of enhanced ultrafiltration method with chitosan. The rejection coefficient of Cu(II) in the presence of polysaccharide biopolymer chitosan was studied for single-metal and multicomponent systems. The different experimental parameters such as time contact, initial concentration of metal ions, background electrolyte concentration, pH solutions, and diverse cellulose acetate ultrafiltration membranes of different molecular weight cut-off on the extraction kinetic were investigated. Chitosan rejection increases with pH due to conformational transformation of ionizable molecules. Involvement of heavy metals ions into complexation with chitosan provides effective removal of metal ions from solutions as a result of complex retention. In conformity with this principle degree of heavy metal rejection improves with an increase in the ratio between chitosan and metal due to increase in completeness of metal binding. The most convenient conditions for efficient copper ions removal while permeate flux was high, were found.