

Irena KORUS, Sabina KABOCZYK

Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków  
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

## Jednoczesna i selektywna separacja jonów Cu(II) i Cr(VI) z roztworów metodą ultrafiltracji wspomaganą działaniem polielektrolitu

Zaproponowano równoczesną i selektywną separację jonów Cu(II) i Cr(VI) z roztworów bijonowych w oparciu o ultrafiltrację wspomaganą polielektrolitem. Badania prowadzono na modelowych roztworach zawierających: 0,9 mmol Cu(II)/l i 0,1 mmol Cr(VI)/l; 0,5 mmol Cu(II)/l i 0,5 mmol Cr(VI)/l oraz 0,1 mmol Cu(II)/l i 0,9 mmol Cr(VI)/l. Ultrafiltrację wspomaganą polietylenoiminą (PEI), rozpuszczalnym w wodzie polimerem, zawierającym zdolne do wiązania jonów metali grupy aminowe. Polimer dozowano w ilościach zapewniających stosunek stężeń molowych PEI:suma metali równy 0,5:1; 1:1, 5:1 i 10:1. Tak przygotowane roztwory poddawano ultrafiltracji, korygując przed procesem pH w zakresie wartości 2; 4; 6; 8 i 10. Określono wpływ parametrów procesu (udział metali w mieszaninie bijonowej, pH, stosunek stężeń polimer:metale) na współczynniki retencji metali i na współczynnik selektywności. W celu weryfikacji zależności pomiędzy wielkościami wyznaczono współczynniki korelacji rang Spearmana, stwierdzając (przy poziomie istotności  $p = 0,05$ ) istotne korelacje pomiędzy składem mieszaniny bijonowej i współczynnikami retencji chromu (w zakresie  $pH = 6-10$ ) oraz miedzi (w zakresie  $pH = 8-10$ ). Wysokie wartości współczynnika korelacji wskazywały również na zależność pomiędzy pH i współczynnikiem retencji miedzi. Potwierdzono możliwość równoczesnej separacji Cu(II) i Cr(VI) z zastosowaniem dostatecznej dawki polietylenoiminy (stosunek stężeń PEI:metale 5:1) oraz pH w zakresie 4-8 (retencja metali > 90%). Selektowna separacja Cu(II) i Cr(VI) najefektywniej zachodziła w roztworach o równomolowym udziale obu metali, przy mniejszym niż równomolowy (względem sumy metali) udziale PEI oraz wysokim pH ( $pH = 10$ ).

**Słowa kluczowe:** ultrafiltracja wspomaganą polielektrolitem, metale ciężkie

### Wprowadzenie

W świetle współczesnych badań ultrafiltracja wspomaganą działaniem polimerów wydaje się być obiecującą metodą separacji jonów metali z roztworów. Metoda ta polega na wiązaniu jonów metali wielkocząsteczkowymi ligandami polimerowymi i ich separacji z wykorzystaniem niskociśnieniowej techniki membranowej. Zazwyczaj jako środek wiążący jony metali wykorzystywane są rozpuszczalne w wodzie polimery chelatujące oraz polielektrolity wykazujące działanie jonowymienne. Najczęściej w tym celu wykorzystuje się związki zawierające grupy aminowe (chitozan, polietylenoimina), karboksylowe (kwas poliakrylowy, jego sole i kopolimery), sulfonowe (poli(4-styrenosulfonian sodu)) czy hydroksylowe (poli(alkohol winylowy)) [1-4].

Liczne badania potwierdziły możliwość wykorzystania tej techniki do separacji jonów metali ciężkich [1-4], radioizotopów [5], a także do zmiękczenia wody [6]. Coraz częściej autorzy prac koncentrują swoją uwagę na możliwości zastosowania ultrafiltracji wspomaganą polimerami do selektywnego usuwania metali z mieszanin dwu- i wielojonowych.

Badając separację jonów Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Cr(III) i Fe(II) z wykorzystaniem ultrafiltracji wspomaganą poli(4-styrenosulfonianem sodu), Rivas i Moreno-Villoslada [4], stwierdzili możliwość selektywnej separacji Fe(II) i Cr(III) w warunkach pH = 1, w których pozostałe jony nie ulegały retencji [4]. Różnice w optymalnej wartości pH, gwarantującej wysoką retencję metali, stanowiły podstawę do ultrafiltracyjnego rozdziału miedzi i niklu (odpowiednio pH = 6 i pH = 8) z zastosowaniem polietylenoiminy jako środka wiążącego jony metali [7, 8]. pH = 6 oraz odpowiednia ilość polimeru, zapewniająca jedynie retencję miedzi, umożliwiły rozdział metali. Zarówno polietylenoimina, jak i sól sodowa kwasu poliakrylowego okazały się skutecznymi polimerami wspomagającymi rozdział rtęci i kadmu, przy czym i w tych przypadkach kluczowymi parametrami decydującymi o skuteczności procesu były pH i dawka polimeru [9, 10]. Islamogalu i Yilmaz, bazując na polietylenoiminie, wykazali możliwość selektywnej retencji kadmu(II) i niklu(II) z roztworów o różnej sile jonyjowej [11].

W niniejszej pracy przedstawiono możliwość zastosowania ultrafiltracji wspomaganą polietylenoiminą do jednoczesnej i selektywnej separacji jonów Cu(II) i Cr(VI) z roztworów oraz przedyskutowano czynniki mające wpływ na efektywność procesu.

## 1. Część doświadczalna

### 1.1. Materiały

- modelowe roztwory Cu(II) i Cr(VI), przygotowane z oparcia o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (POCH S.A);
- polietylenoimina (PEI),  $M_w$  250 000, roztwór 50% (Aldrich);
- NaOH i  $\text{HNO}_3$  - roztwory o stężeniu 0,1 mol/l wykorzystane do korekty pH.

### 1.2. Aparatura

- cela membranowa z mieszanym Amicon 8400 (Millipore) o pojemności 400 ml i powierzchni membrany  $38,5 \text{ cm}^2$ ;
- membrana ultrafiltracyjna Sepa<sup>TM</sup> CF·Ultrafilic MW (GE Osmonics) o rozdzielczości granicznej 100 kDa, wykonana z modyfikowanego poliakrylonitrylu;
- spektrometr absorpcji atomowej SpectrAA 880 (Varian) z atomizacją w płomieniu powietrze-acetylen - wykorzystany do oznaczania zawartości metali w roztworach.

### 1.3. Metodyka

Modelowe roztwory Cu(II) i Cr(VI) posłużyły do sporządzenia 3 roztworów różniących się udziałem molowym metali w mieszaninie bijonowej:

- roztwór I - 0,9 mmol Cu(II)/l i 0,1 mmol Cr(VI)/l - ułamek molowy miedzi  $X_{Cu} = 0,9$ ;
- roztwór II - 0,5 mmol Cu(II)/l i 0,5 mmol Cr(VI)/l - ułamek molowy miedzi  $X_{Cu} = 0,5$ ;
- roztwór III - 0,1 mmol Cu(II)/l i 0,9 mmol Cr(VI)/l - ułamek molowy miedzi  $X_{Cu} = 0,1$ .

Ultrafiltracyjną separację metali wspomagano polietylenoiminą (PEI), rozpuszczalnym w wodzie polimerem, zawierającym grupy aminowe, zdolne do tworzenia wiązań koordynacyjnych z wieloma metalami, ale również nadające polimerowi słabe własności anionowymienne. Przeprowadzono próby ultrafiltracji, stosując dawki PEI zapewniające stosunek stężeń molowych PEI względem sumy Cu(II) i Cr(VI) równy 0,5:1; 1:1; 5:1 i 10:1. pH roztworów korygowano do wartości 2, 4, 6, 8 i 10. Po każdej próbie ultrafiltracji w próbkach nadawy i permeatu oznaczano stężenia Cu(II) i Cr(VI), na podstawie których wyliczano wartości współczynników retencji metali ( $R_{Cu}$  i  $R_{Cr}$ ) oraz współczynnika selektywności  $\alpha_{Cr/Cu}$ , definowanych jako:

$$R_{Cu} = 1 - \frac{C_{pCu}}{C_{nCu}} \quad \text{i} \quad R_{Cr} = 1 - \frac{C_{pCr}}{C_{nCr}} \quad (1)$$

$$\alpha_{Cr/Cu} = \frac{C_{pCr} / C_{pCu}}{C_{nCr} / C_{nCu}} \quad (2)$$

gdzie  $C_n$  i  $C_p$  oznaczają stężenia metali (Cu(II) i Cr(VI)) w nadawie i w permeacie.

Wydajność procesu ultrafiltracji charakteryzowano objętościowym strumieniem permeatu  $J_v$ , wyznaczanym jako objętość permeatu uzyskiwaną w jednostce czasu z jednostki powierzchni membrany.

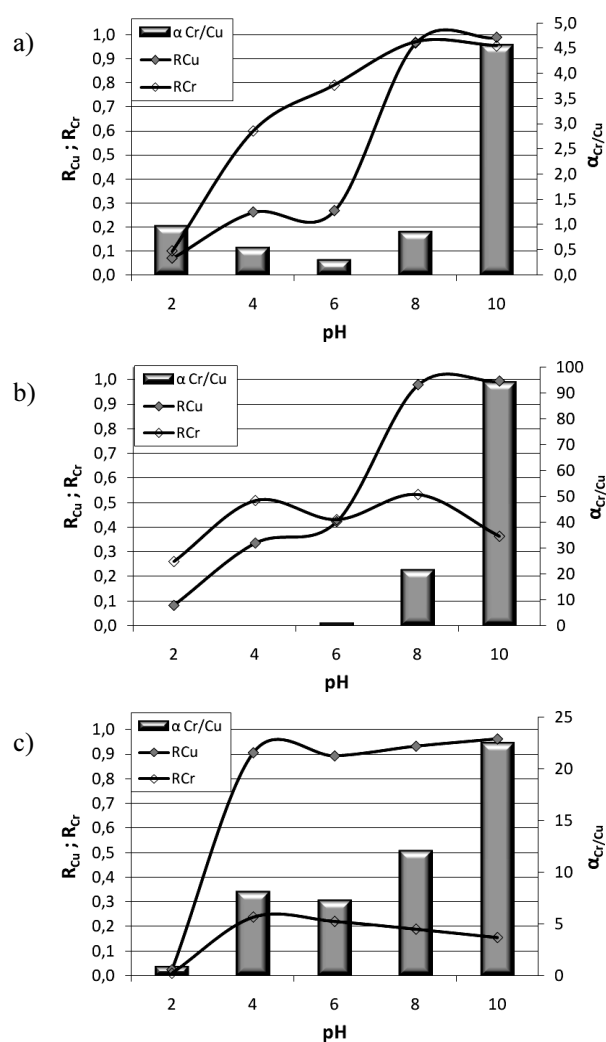
W celu weryfikacji zależności pomiędzy parametrami procesu i wartościami współczynników retencji metali wyznaczono współczynniki korelacji rang Spearmana, korzystając z oprogramowania STATISTICA. Bazę danych do opracowania stanowiły wyniki 60 testów ultrafiltracji, wykonanych przy różnych wartościach zmiennych.

## 2. Wyniki badań i dyskusja

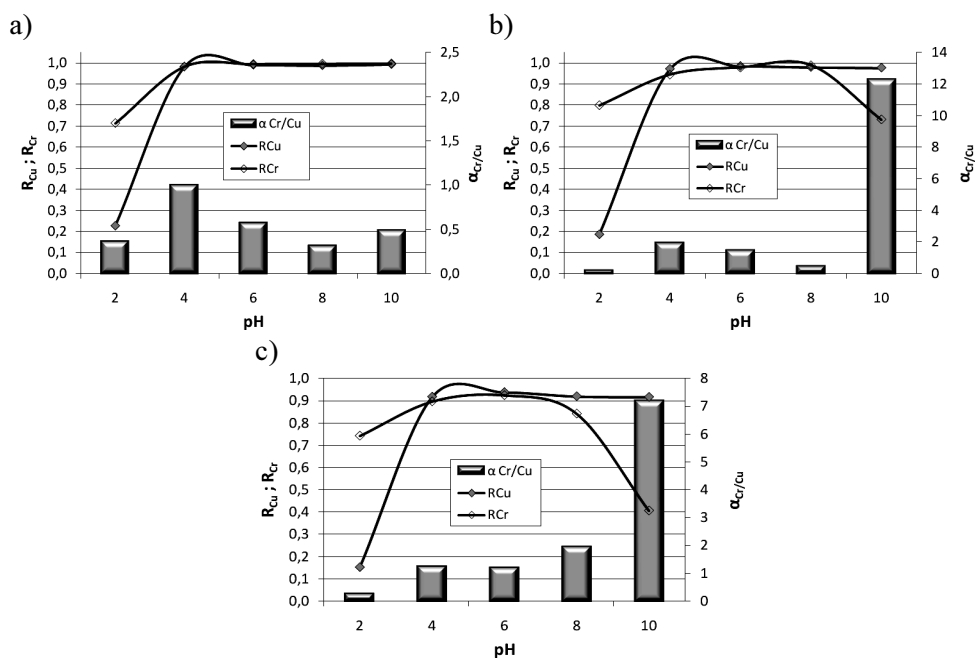
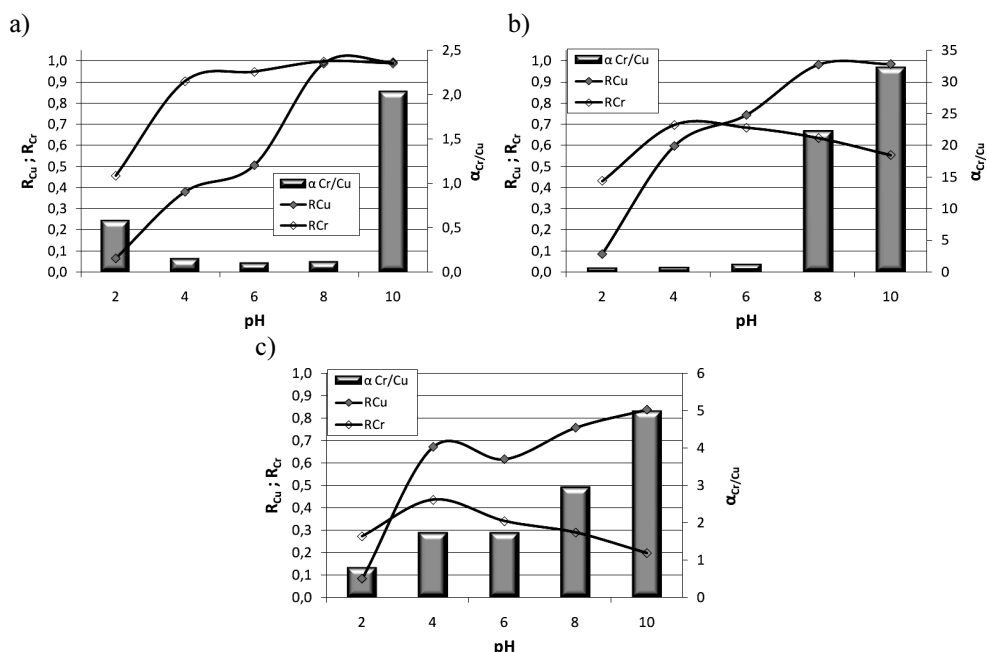
Na rysunkach 1-4 przedstawiono wartości współczynników retencji Cu(II) i Cr(VI) oraz współczynnika selektywności  $\alpha_{Cr/Cu}$ , wyznaczone w wyniku prób ultrafiltracji roztworów o różnej zawartości obu metali i różnym stosunku stężeń PEI-metale, prowadzonej przy wartościach pH: 2, 4, 6, 8 i 10.

Wszystkie prezentowane wykresy potwierdzają wpływ pH na obserwowane wartości współczynników retencji obu metali. Najniższą wartość współczynnika

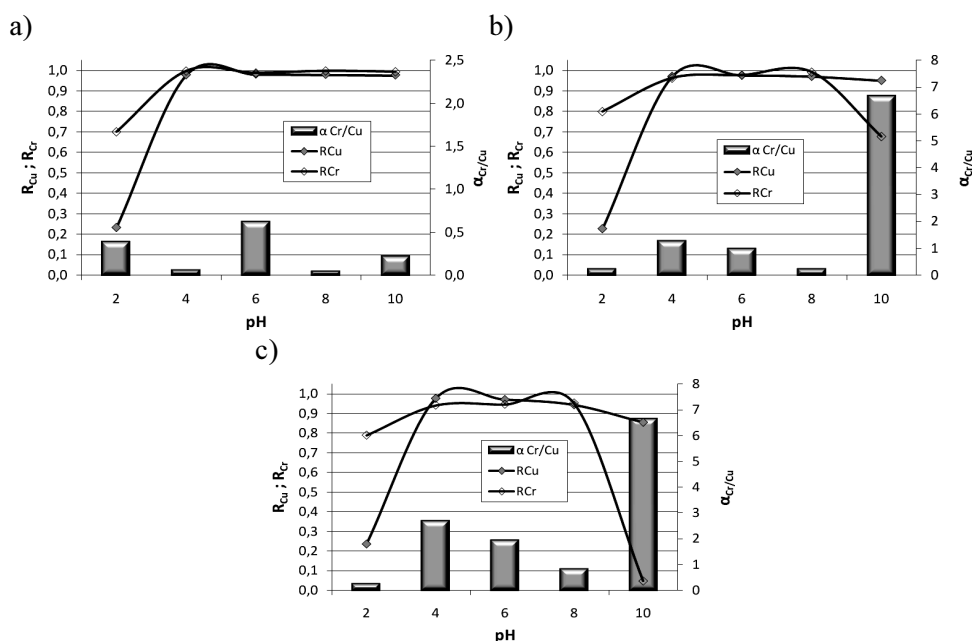
retencji miedzi stwierdzono w roztworach o  $\text{pH} = 2$ , co jest związane z protonowaniem grup aminowych polimeru. W tych warunkach ulega retencji jedynie 2÷23% miedzi w zależności od ilości PEI w roztworze. Wzrost  $\text{pH}$  skutkuje zwiększeniem wartości współczynnika retencji miedzi, przy czym wskaźnik ten maksymalne wartości osiąga przy  $\text{pH} > 7$  (w roztworach o mniejszej zawartości polimeru) i  $\text{pH} \geq 4$  (w roztworach o 5- i 10-krotnym nadmiarze PEI względem sumy metali). Maksymalne wartości współczynnika retencji Cr(VI) odnotowano w zakresie  $\text{pH} = 4\text{--}8$ , a przy wartościach  $\text{pH}$  niższych i wyższych od tego zakresu separacja chromu nie była już tak skuteczna. Tendencja ta szczególnie widoczna jest w roztworach o równomolowym lub przeważającym udziale tego metalu.



Rys. 1. Współczynniki retencji  $R_{\text{Cu}}$  i  $R_{\text{Cr}}$  oraz współczynnik selektywności  $\alpha_{\text{Cr/Cu}}$  przy stosunku stężeń PEI:Met = 0,5:1: a) Cu - 0,9 mmol/l; Cr - 0,1 mmol/l, b) Cu - 0,5 mmol/l; Cr - 0,5 mmol/l, c) Cu - 0,1 mmol/l; Cr - 0,9 mmol/l



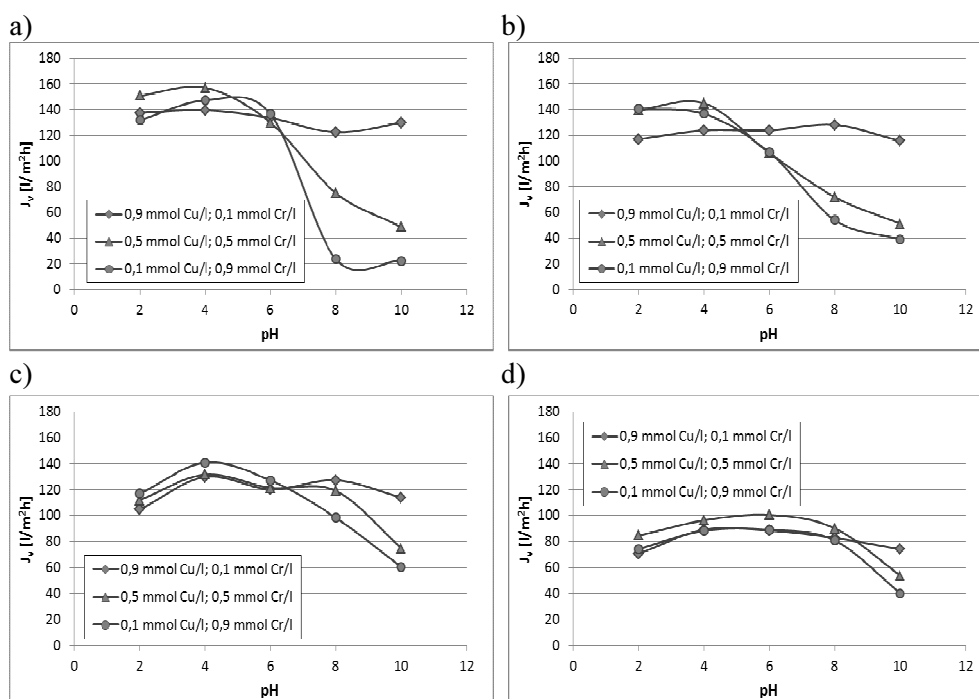
Rys. 3. Współczynniki retencji  $R_{Cu}$  i  $R_{Cr}$  oraz współczynnik selektywności  $\alpha_{Cr/Cu}$  przy stosunku stężeń PEI:Met = 5:1: a) Cu - 0,9 mmol/l; Cr - 0,1 mmol/l, b) Cu - 0,5 mmol/l; Cr - 0,5 mmol/l, c) Cu - 0,1 mmol/l; Cr - 0,9 mmol/l



Rys. 4. Współczynniki retencji  $R_{Cu}$  i  $R_{Cr}$  oraz współczynnik selektywności  $\alpha_{Cr/Cu}$  przy stosunku stężeń PEI:Met = 10:1: a) Cu - 0,9 mmol/l; Cr - 0,1 mmol/l; b) Cu - 0,5 mmol/l; Cr - 0,5 mmol/l; c) Cu - 0,1 mmol/l; Cr - 0,9 mmol/l

Zróznicowane wartości współczynnika selektywności  $\alpha_{Cr/Cu}$ , pozostające w zakresie 0,05÷94,2, wskazują na możliwość selektywnej separacji obu metali. Najniższe wartości  $\alpha_{Cr/Cu}$ , świadczące o preferencyjnym transporcie miedzi, odnotowano w roztworach o przeważającym udziale tego metalu i niewielkim stosunku stężeń PEI:metale (0,5:1 i 1:1) w zakresie pH = 4÷6 (rys. 1a i 2a). W takich warunkach miedź w większym stopniu przechodziła do permeatu niż towarzyszący jej chrom, czego dowodzą mniejsze wartości  $R_{Cu}$  niż  $R_{Cr}$ . Z kolei, najwyższe wartości współczynnika selektywności  $\alpha_{Cr/Cu}$  uzyskano w roztworach o równomolowej bądź przeważającej ilości chromu(VI), przy pH = 10. Wartości te świadczyły o preferencyjnym transporcie chromu przy równoczesnym wyższym stopniu zatrzymania miedzi i były szczególnie widoczne w roztworach zawierających mniejsze dawki PEI (rys. 1b, c i rys. 2b, c).

Rysunek 5 przedstawia wartości strumienia permeatu obserwowane w trakcie wykonanych testów ultrafiltracyjnych. W przypadku roztworów o równomolowej lub przeważającej zawartości chromu wraz ze wzrostem zasadowości, w zakresie pH = 4÷10, wyraźnie maleje wartość strumienia permeatu. Zmiany te są najbardziej widoczne w roztworach zawierających mniejszy dodatek polielektrolitu. W przypadku roztworów o przeważającej ilości miedzi strumień permeatu praktycznie nie zmienia się wraz ze zmianą pH. Duży wpływ zawartości chromu(VI) na wartość strumienia permeatu może wynikać z odmiennego charakteru tego metalu (metal w formie anionowej) oraz innego, niż w przypadku miedzi, mechanizmu wiązania jego jonów polietylenuiminą.



Rys. 5. Wartości strumienia permeatu obserwowane w trakcie ultrafiltracji roztworów zawierających Cu(II) i Cr(VI) przy stosunku stężeń PEI:metale równym: a) 0,5:1; b) 1:1; c) 5:1; d) 10:1

W tabelach 1-3 podano współczynniki korelacji Spearmana, wyznaczone w oparciu o zmienne grupujące: pH,  $X_{Cu}$  - ułamek molowy miedzi w mieszaninie bijonowej Cu(II)-Cr(VI) oraz stosunek stężeń molowych polimer:metale (PEI:Met).

Przy przyjętym poziomie istotności  $p = 0,05$ , w zakresie  $pH = 8 \div 10$ , stwierdzono istotną, dodatnią korelację pomiędzy składem mieszaniny bijonowej, wyrażonym ułamkiem molowym miedzi  $X_{Cu}$  i współczynnikiem retencji miedzi  $R_{Cu}$ . Analogiczna korelacja wystąpiła pomiędzy  $X_{Cu}$  i  $R_{Cr}$  w zakresie  $pH = 6 \div 10$ . Zależności tych nie stwierdzono w niższych zakresach pH, w których z kolei wystąpiła silna dodatnia korelacja pomiędzy stosunkiem stężeń PEI:Met i wartościami współczynników retencji. Dowodzi ona istotnego wpływu dawki polimeru, w warunkach protonowania jego grup funkcyjnych, na efektywność separacji metali.

Siła korelacji pomiędzy pH i  $R_{Cu}$  była większa w roztworach o przeważającej lub równomolowej zawartości miedzi oraz przy niższych dawkach PEI (w roztworach o 10-krotnym nadmiarze polimeru względem sumarycznej ilości metali zależność ta nie była istotna), natomiast w roztworach o przeważającej lub równomolowej zawartości chromu wyraźnie zaznaczyła się korelacja pomiędzy PEI:Met i  $R_{Cr}$ .

Tabela 1

**Współczynniki korelacji Spearmana, zmienna grupująca - pH, poziom istotności 0,05**  
(współczynniki istotne statystycznie zaznaczono czcionką pogrubioną)

	$R_{Cu}$	$R_{Cr}$
pH = 2		
$X_{Cu}$	0,030	-0,030
PEI:Met	<b>0,907</b>	<b>0,885</b>
pH = 4		
$X_{Cu}$	-0,030	0,503
PEI:Met	<b>0,820</b>	<b>0,842</b>
pH = 6		
$X_{Cu}$	0,030	<b>0,591</b>
PEI:Met	<b>0,777</b>	<b>0,734</b>
pH = 8		
$X_{Cu}$	<b>0,798</b>	<b>0,769</b>
PEI:Met	0,130	<b>0,583</b>
pH = 10		
$X_{Cu}$	<b>0,828</b>	<b>0,917</b>
PEI:Met	-0,345	0,194

Tabela 2

**Współczynniki korelacji Spearmana, zmienna grupująca -  $X_{Cu}$ , poziom istotności 0,05**  
(współczynniki istotne statystycznie zaznaczono czcionką pogrubioną)

	$R_{Cu}$	$R_{Cr}$
$X_{Cu} = 0,9$		
pH	<b>0,779</b>	<b>0,638</b>
PEI:Met	0,209	<b>0,543</b>
$X_{Cu} = 0,5$		
pH	<b>0,779</b>	0,012
PEI:Met	0,047	<b>0,830</b>
$X_{Cu} = 0,1$		
pH	<b>0,472</b>	-0,215
PEI:Met	0,279	<b>0,714</b>

Wartości współczynników korelacji Spearmana dowodzą istnienia zależności pomiędzy składem roztworu ( $X_{Cu}$ ) i współczynnikiem retencji chromu, istotnej w całym zakresie badanych dawek polielektrolitu, przy czym siła tej korelacji osiąga najwyższą wartość przy równomolowej (względem sumy metali) ilości PEI. W takim roztworze przy pH = 10 zaobserwowano najwyższą wartość współczynnika selektywności  $\alpha_{Cr/Cu}$ .



Tabela 3

**Współczynniki korelacji Spearmana, zmienna grupująca - PEI:Met, poziom istotności 0,05  
(współczynniki istotne statystycznie zaznaczono czcionką pogrubioną)**

	$R_{Cu}$	$R_{Cr}$
PEI:Met = 0,5		
$X_{Cu}$	-0,038	<b>0,699</b>
pH	<b>0,917</b>	0,349
PEI:Met = 1		
$X_{Cu}$	0,019	<b>0,850</b>
pH	<b>0,917</b>	0,175
PEI:Met = 5		
$X_{Cu}$	<b>0,624</b>	<b>0,548</b>
pH	<b>0,535</b>	0,229
PEI:Met = 10		
$X_{Cu}$	0,416	<b>0,567</b>
pH	0,273	0,153

## Wnioski

Wykazano możliwość zastosowania polietylenoiminy jako środka wspomagającego ultrafiltracyjną separację jonów Cu(II) i Cr(VI) z roztworów. Na wartości współczynników retencji metali istotny wpływ mają parametry procesu: pH, molarowy udział metali w roztworze, stosunek stężeń polimer:metale, co zostało potwierdzenie wyznaczonymi współczynnikami korelacji rang Spearmana. Wysokim wartościom współczynnika retencji miedzi sprzyja  $pH > 7$  (przy mniejszych dawkach polimeru) oraz  $pH \geq 4$  (przy stosunku stężeń polimer:metale 5:1 i 10:1). Stopień zatrzymania chromu(VI) w procesie ultrafiltracji w roztworach o równomolowym lub przeważającym jego udziale osiąga najwyższe wartości w zakresie  $pH = 4\div 8$ , z zastosowaniem 5- i 10-krotnego nadmiaru polimeru w stosunku do sumy metali.

Obserwowane wartości współczynnika selektywności  $\alpha_{Cr/Cu}$  wskazują na możliwość wykorzystania ultrafiltracji wspomaganej polietylenoiminą do dwutorowej obróbki roztworów zawierających omawiane metale. Przy zastosowaniu odpowiedniej dawki PEI (stosunek stężeń PEI:metale 5:1) i właściwego zakresu  $pH = (4\div 8)$  możliwe jest uzyskanie wysokich współczynników retencji obu metali, co pozwala na ich jednoczesną separację z roztworu. Selektywna separacja metali możliwa jest w roztworach o przeważającym udziale miedzi, w warunkach  $pH = 4\div 6$ , z zastosowaniem niewielkiej dawki PEI (stosunek stężeń PEI:metale 0,5:1 i 1:1), następuje wówczas preferencyjny transport miedzi, albo w roztworach o równomolowej bądź przeważającej ilości chromu(VI), przy  $pH = 10$ , kiedy obserwowany jest preferencyjny transport chromu.

## Literatura

- [1] Juang R.S., Chiou Ch.H., Ultrafiltration rejection of dissolved ions using various weakly basic water-soluble polymers, *J. Membr. Sci.* 2000, 177, 207-214.
- [2] Cañizares P., de Lucas A., Pérez Á., Camarillo R., Effect of polymer nature and hydrodynamic conditions on a process of polymer enhanced ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 2005, 253, 1-2, 149-163.
- [3] Tavares C.R., Vieira M., Petrub J.C.C., Bortoletto E.C., Ceravollo F., Ultrafiltration/complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater, *Desalination* 2002, 144, 1-3, 261-265.
- [4] Rivas B.L., Moreno-Villoslada I., Poly(sodium 4-styrenesulfonate) - metal ion interactions, *J. Appl. Pol. Sci.* 1998, 70, 2, 219-225.
- [5] Zakrzewska-Trznadel G., Harasimowicz M., Removal of radionuclides by membrane permeation combined with complexation, *Desalination* 2002, 144, 207-212.
- [6] Tabatabai A., Scamehorn J.F., Christian S.D., Economic feasibility study of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF) for water softening, *J. Membr. Sci.* 1995, 100, 3, 193-207.
- [7] Molinari R., Poerio T., Argurio P., Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process, *Chemosphere* 2008, 70, 341-348.
- [8] Molinari R., Argurio P., Poerio T., Gullone G., Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous systems by polymer assisted ultrafiltration, *Desalination* 2006, 200, 728-730.
- [9] Müslehiddinoglu J., Uludag Y., Yelmez L., Özbelge H.Ö., Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixtures via PEUF, *J. Membr. Sci.* 1998, 140, 251-266.
- [10] Zeng J., Ye H., Hu Z., Application of the hybrid complexation-ultrafiltration process for metal ion removal from aqueous solutions, *J. Hazard Mater.* 2009, 161, 2-3, 1491-1498.
- [11] Islamogalu S., Yilmaz L., Effect of ionic strength on the complexation of polyethyleneimine (PEI) with  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in polymer enhanced ultrafiltration (PEUF), *Desalination* 2006, 200, 288-289.

## Simultaneous and Selective Separation of Cu(II) and Cr(VI) Ions by Polyelectrolyte Enhanced Ultrafiltration

The paper proposes the polymer enhanced ultrafiltration for simultaneous and selective separation of Cu(II) and Cr(VI) ions from solutions. The experiments were carried out on model solutions of contrasting molar concentrations of both metals:

- solution I - Cu(II) 0.9 mmol/l, Cr(VI) 0.1 mmol/l;
- solution II - Cu(II) 0.5 mmol/l, Cr(VI) 0.5 mmol/l;
- solution III - Cu(II) 0.1 mmol/l, Cr(VI) 0.9 mmol/l.

Polyethyleneimine (PEI), a water soluble polymer containing amine groups which cause it to exhibit complexing and weak anion exchange properties, was the binding agent used. It was proportioned following the molar concentration ratios of PEI:metals of 0.5:1, 1:1, 5:1 and 10:1. The pH of each of the solutions thus prepared was adjusted over a range of 2, 4, 6, 8 and 10, which was followed by ultrafiltration. The feed and permeate samples were assayed for copper and chromium concentrations which enabled to determine the retention coefficients of both metals ( $R_{\text{Cu}}$  and  $R_{\text{Cr}}$ ) and selectivity coefficient  $\alpha_{\text{Cr/Cu}}$ . Moreover, a permeate flux was determined, finding the volume of permeate obtained from unit of membrane area per unit time.

It has been found that the retention coefficient of copper reached its lowest value at pH = 2, which is connected to the protonation of polymer amine groups, and was significantly increasing with increasing pH, reaching its maximum value at pH > 7 in the solutions of low polymer concentration, and at pH  $\geq$  4 in the solutions with fivefold and tenfold PEI excess against the total content of metals.

The maximum value of Cr(VI) retention coefficient was observed at pH = 4-8 (notably in the solutions of equimolar or predominant concentration of the metal) and exhibited a de-

creasing trend at both lower and higher pH. The selectivity coefficient ranged within 0.05÷94.2. The highest  $\alpha_{Cr/Cu}$  values, for the assumed PEI:metals concentration ratios, were observed for the solutions of equimolar concentration of Cu(II) and Cr(VI), at pH = 10.

In order to verify the dependences between obtained values, the Spearman's rank correlation coefficient was used. Significant correlations between the composition of the bi-ionic mixture (expressed as a molar fraction of copper  $X_{Cu}$ ) and the retention coefficient of the metals (chromium - in the solutions of pH = 6÷10 and copper - in the solutions of pH = 8÷10) were found at the assumed significance level of  $p = 0.05$ . The results also confirmed a correlation between pH and copper retention coefficient, perceived particularly well in the solutions with equimolar and predominant copper concentration in the bi-ionic mixture and in the solutions of lower polymer concentration.

Polyethyleneimine enhanced ultrafiltration proved to be an effective technique for both simultaneous and selective separation of Cu(II) and Cr(VI) ions from solutions. The first goal can be achieved provided a sufficient PEI concentration (concentration ratio PEI:metals of 5:1) and pH of 4÷8 ( $R_{Cu}$  and  $R_{Cr} > 0.9$ ) are ensured. The most effective selective separation of Cu(II) and Cr(VI) takes place from solutions of equimolar concentration of both metals at a lower than equimolar (against the total of metals) concentration of PEI and high pH (pH = 10).

**Keywords:** polymer enhanced ultrafiltration, heavy metals