



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI
EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR**

**Különböző töltésszámú ionok elválasztása nanoszűrő
membránokon**

Tézisfüzet

Szerző: **Ramadan Yahya**
Témavezető: **Dr. Páztay György**
Konzulens: **Dr. Szabó Gábor Tamás**

**Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki
Tanszék**

**Budapest
2010**

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	2
2. IRODALMI HÁTTÉR.....	4
3. A KÍSÉRLETI BERENDEZÉS LEÍRÁSA ÉS A SZÁMÍTÁSI MÓDSZEREK.....	5
4. EREDMÉNYEK.....	8
5. TÉZISEK.....	16
6. ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉG.....	19
7. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK.....	20

1. Bevezetés

Napjainkban az iparban egyre nagyobb teret nyernek a membránműveletek, kiemelkedő szétválasztó képességük és kis energia-felhasználásuk miatt.

Ezek széles körű alkalmazása az élelmiszeripar egyes területein (tejipar, borászat, gyümölcslegyártás, víz- és szennyvíz kezelés, stb.) már több évtizedes múltra tekint vissza.

A membránszűrés művelet lényegét jelentő membrán (latin eredetű szó, jelentése hártya, héj) olyan válaszfal, amely szelektív áteresztő képességénél fogva az anyagok szétválasztását többnyire kémiai átalakulás nélkül teszi lehetővé. A nyomáskülönbségen alapuló membrános technikák alkalmazása során a nagyobb molekulatömegű komponensek szeparációjánál kisebb, míg a kisebb méretű molekulák esetén egyre nagyobb nyomást kell alkalmazni. Nagyobb molekulatömegű vegyületek szeparálására ma már rutinszerűen alkalmazzák a mikroszűrést és az ultraszűrést, például a tejiparban a sajtgyártásnál, vagy a söriparban az élesztők kiszűrésére. E technikák kivitelezése egyszerűnek tűnik, hiszen nyilvánvaló, hogy a kisebb méretű molekulákhoz kisebb pórusméretű membránt kell alkalmazni, ami nagyobb legyőzendő ellenállást jelent. De ahogy a komponensek mérete csökken, komplikációk léphetnek fel többek között az ozmózis jelensége miatt. A nanoszűrés (NF) szakirodaloma csak az utóbbi húsz évben említi önálló területként, mert az ultraszűrés és a nanoszűrés mérettartománya gyakran nem különül el élesen egymástól. Első alkalmazási területe a vízlágyítás volt, mivel a nanoszűrő membránok az egyértékű ionokat jól, míg a többértékű, keménységet okozó ionokat (Ca^{2+} , Mg^{2+}) rosszul eresztik át [CARTWRIGHT 1999]. Pórusmérete 1-10 nm lehet, vágási értéke

100-1000 Da. Pórusméretét jellemzi ezenkívül a konyhasó-visszatartása is, amelynek jellemző értéke 30-70%. A szűrésnél szükséges nyomáskülönbség 10-40 bar között változhat. A membránszűrés vízkezelésben történő alkalmazása az utóbbi évek műszaki fejlődésének köszönhetően szép ívet futott be, hiszen eleinte gazdaságtalannak minősítették, később csak kis üzemek esetében javasolták [MOHAN et al. 2002]. A nanoszűrés alkalmazása a vízkezelésben, ahogy maga az eljárás is, szintén a kilencvenes évek közepétől jelentkezik az irodalomban. A membránszűrés technológiák közül ez a legjobban elterjedt, és a legszélesebb körben alkalmazott. Mivel a nanoszűrés ipari méretekben már széleskörűen alkalmazzák, ugyanakkor ezen művelet számos tudományos és műszaki kérdése nem tisztázott. Munkámban egy a nanoszűrés hatékonyságát alapvetően befolyásoló problémát vizsgáltam, a kísérő és az ellenionok elválasztásra gyakorolt hatását.

Célkitűzésemben a kereskedelmi forgalomban kapható NF-membránok segítségével kívántam megvizsgálni, hogy:

1. a különböző töltésszámú ellenionok milyen hatással vannak az egyes anionok és az egyes kationok áteresztésére,
2. milyen a hidratált ellenion átmérőjének hatása az ion áteresztésére,
3. milyen összefüggés van az ion áteresztése és a permeátum fluxusa között,
4. a vizsgált oldat koncentrációja milyen hatással van az egyes ionok áteresztésére,

5. kis mennyiségű kvaterner ammónium-só adalék esetén hogyan változik az egyes kationok és anionok áteresztése, és így az elválaszthatósága,
6. a nagy szerves kationt tartalmazó oldatok készítésétől eltelt idő milyen hatással van a vizsgált ion áteresztésére,
7. a többlépcsős ismételt elválasztás milyen hatással van az egyes kationok és az egyes anionok elválaszthatóságára,
8. hogyan alakul a nátrium-klorid és magnézium-szulfát, valamint a nátrium-szulfát és magnézium-klorid rendszerek fenti effektusokon alapuló elválaszthatósága.

2. Irodalmi háttér

A nanoszűrés sok paraméterrel befolyásolható folyamat, az alapvető fizikai és kémiai tényezők megváltoztatása is döntő hatással lehet az egyes anyagok elválaszthatósága szempontjából. Szelektivitás szempontjából döntő a méret, és ionos anyagok esetében a töltésszám, az előjel és a töltéssűrűség.

Nem ionos anyagok esetén a nyomáskülönbség konvektív áramlást, míg a koncentrációkülönbség diffúziós áramot hoz létre. Töltött molekuláknál a membrán és a komponens között elektrosztatikus kölcsönhatás lép fel, mivel majdnem minden nanoszűrő membrán töltéssel rendelkezik (főként negatív) [SCHAEP et al. 1998]. Amikor egy töltéssel rendelkező membránt sóoldatba helyezünk egyensúly áll be.

A membrán töltése folytán az ionkoncentráció az oldatban nem lesz egyenlő a membránon lévővel. Az ellenion (a membrán töltésével ellentétes töltésű ion) koncentrációja a membrán belsejében magasabb lesz, mint a tömbfázisban, míg a membránnal azonos töltésű ion (közös ion) koncentrációja kisebb lesz a membránon,

mint a tömbfázisban. A két fázis között kialakuló potenciálkülönbséget hívják Donnan-potenciálnak. Ez akadályozza meg, hogy az ellenion az oldatfázisba, míg a közös ion a membránfázisba kerüljön. Nyomáskülönbség hatására a víz áthalad a membránon. A Donnan-potenciál hatására a közös iont taszítja a membrán, azonban az elektroneutralitás elve miatt az elleniont szintén visszatartja a membrán, azaz kialakul a sóvisszatartás.

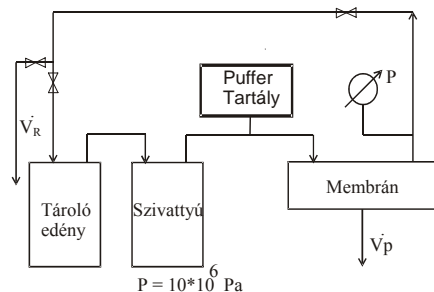
3. A kísérleti berendezés leírása és a számítási módszerek

A kísérleti berendezés a KUTESZ által gyártott, 6 bar üzemi nyomásra tervezett, síkmembrán készülék volt. Ezt a készüléket hőérzékeny anyagok nyomás alatti szűrési és tisztítási feladataihoz fejlesztették ki. Folyamatos vagy szakaszos, zárt vagy nyitott technológiai körökbe egyaránt beépíthető.

A készülék a tervező szerint 15 bar-ig biztonságosan használható.

A készülék aktív membránfelülete $88,16 \text{ cm}^2$ (egy $14,2 \text{ cm}$ átmérőjű körmembrán felülete). A vizsgált oldatot egy változtatható lökettérfogatú (ProMinet sigma) dugattyús szivattyú $0-150 \text{ cm}^3/\text{min}$ sebességű térfogatárammal áramoltatja át a rendszeren.

Az összekötő csövek és a csatlakozók saválló acélból készültek. A nyomás mérésére Bourdon csöves manométert használtam (1. ábra).



1. ábra A kísérleti berendezés összeállításának folyamatábrája

A mintákból az egyes anionok és az egyes kationok koncentrációinak meghatározását ionkromatográffal végeztem.

Az alkalmazott ionkromatográfiai készülék és kolonna a következő:

Metrohm 861 Advanced compact IC

Metrohm 837 IC combi degasser

Metrohm 771 IC compact interface

Metrosep A Supp 4 250/4.0 anioncserélő oszlop

Metrosep C3 – 250 kationcserélő oszlop.

Az anionok (Cl^- , I^- , F^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} és SO_4^{2-}) meghatározásához $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$ eluent alkalmaztam. Az eluensáram sebessége $1,0 \text{ cm}^3/\text{perc}$, az injektor térfogata $20 \mu\text{l}$, a Detektor Suppressed CD, a hőmérséklet $30 \text{ }^\circ\text{C}$, a nyomás $7,1 \text{ MPa}$ volt.

A kationok (Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} és Mg^{2+}) meghatározásához Metrosep C3-250 kolonnát és $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ eluent használtam. Az eluensáram sebessége $1,0 \text{ cm}^3/\text{perc}$, az injektor térfogata $20 \mu\text{l}$, a hőmérséklet $30 \text{ }^\circ\text{C}$, nyomás $10,2 \text{ MPa}$ volt. A kationok és az anionok mennyiségét ionkromatográfiasan határoztam meg úgy, hogy a permeátum és a koncentrátum mintákból $100 \mu\text{l}$ -t UT vízzel 500-szorosára hígítva injektáltam. A kromatogramokból a csúcsterület alapján előzetes kalibráció alapján határoztam meg az alkotók koncentrációit.

A szalicilát koncentrációt UV spektrometriásan, előzetes kalibrációval (Hewlett-Packard 8452A diode array spectrometerrel) 298 nm hullámhosszon mértem.

Számítások :

$$\text{Az ionvisszatartás deffiníciója (R_i%): } R_i(\%) = \left[1 - \frac{C_P}{C}\right] * 100 \quad (1)$$

ahol C a betáplált oldat koncentrációja (mol/dm³), C_P az adott ion koncentrációja a permeátumban (mol/dm³).

$$\text{Az ionáteresztés deffiníciója (Tr%): } Tr(\%) = \frac{C_P}{C_R} * 100 \quad (2)$$

ahol C_R az adott ion koncentrációja a koncentrátumban (mol/dm³).

$$\text{Elválasztási tényező (n): } n = \frac{Tr_{ion1}}{Tr_{ion2}} \quad (3)$$

ahol a Tr_{ion1} az 1-es ion áteresztése és a Tr_{ion2} a 2-es ion áteresztése.

$$\text{Áteresztési együttható (S%): } S(\%) = \frac{C_P}{C} * 100 \quad (4)$$

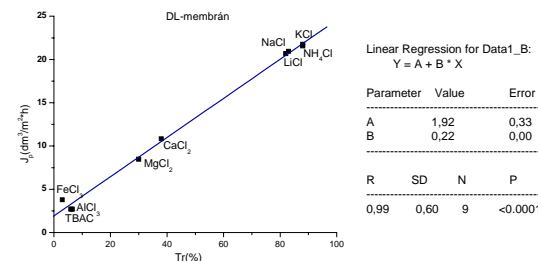
$$\text{Elválasztási faktor (m): } m = \frac{S_{ion1}}{S_{ion2}} \quad (5)$$

ahol a S_{ion1} az 1-es ion áteresztési együtthatója, a S_{ion2} a 2-es ion áteresztési együtthatója.

4. Eredmények**4.1. Különböző töltésű ellenionok hatása az egyes anionok és az egyes kationok áteresztésére**

Ezen kísérletekben a Cl⁻, SO₄²⁻- és Na⁺-ion áteresztésére különböző töltésű ellenionok hatását vizsgáltam.

Példaként: a klorid-ion elválasztásának vizsgálatát különböző töltésű kísérő kationok mellett a DL-membránon mutatom be (2. ábra).

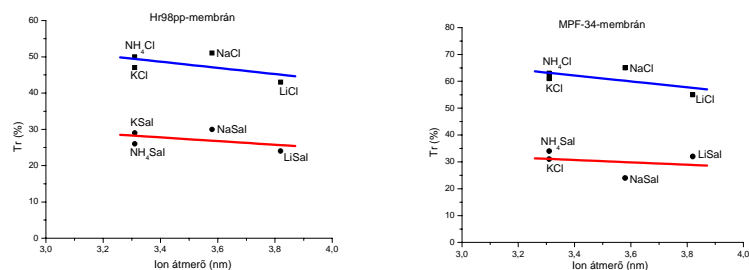


2. ábra A permeátum fluxusa a DL membránon a klorid-ion áteresztés függvényében 10 bar nyomáson

Azt tapasztaltam, hogy a klorid-ion elválasztása erősen függ a kísérő kation töltésszámától, és az egytöltésű kísérő kation gyorsabban halad át a DL membránon mint a kettő- vagy a háromtöltésű kation. A SO₄²⁻- és Na⁺-ion viselkedése a nanoszűrő membránon hasonló a Cl⁻-ionéhoz.

4.2. A kísérő hidratált kation átmérőjének hatása az anion áteresztésére

A klorid- és a szalicilát-ion áteresztését vizsgáltam, és azt, hogy milyen összefüggés van az anion átjutása és a kísérő kation hidratált ionátmérője között. Kísérő kationként Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ -ionokat használtam. A kísérletek a Hr98pp és MPF-34 membránon végeztem (3. ábra).

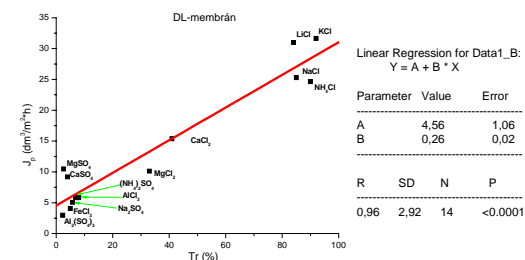


3. ábra A klorid- és a szalicilát-ion áteresztése a hidratált kation átmérő függvényében

Azt tapasztaltam, hogy a klorid- és a szalicilát-ion elválasztása erősen függ a kísérő kation hidratált átmérőjétől. A nagyobb átmérőjű hidratált kation nehezebben lép át a membránon, s ezzel meglassítja a klorid- és a szalicilát-ion áthaladását is.

4.3. Az ion áteresztése és a permeátum fluxusa közötti összefüggés vizsgálata

A kísérletekhez többféle gyári membránt (MPF-34, Hr98pp, DL) használtam. Azt vizsgáltam, hogyan függ az ion áteresztése a permeátum fluxusától. Példaként: a DL membránon végzett kísérleteket eredményeit a 4. ábrán mutatom be.

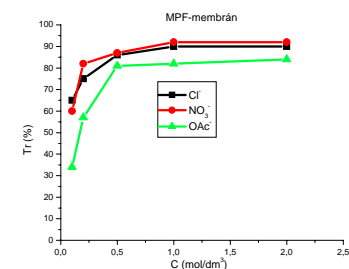


4. ábra A permeátum fluxusa az ionátesztés függvényében

Megállapítottam, hogy a permeátum fluxusa és az ionátesztés között lineáris összefüggés létezik. Az eredményekből látható, hogy az egytöltésű ionoknak az adott membránon magas az áteresztése és emellett nagy a permeátum fluxusa. A háromtöltésű kationok és a nagy szerves ionok áteresztése és a permeátum fluxusa kicsi.

4.4. Az oldat koncentrációjának hatása az elválasztásra

Az elválasztás javítása érdekében más-más koncentrációban megismételtem a kísérleteket. A kísérletekhez három különböző oldatot (NaCl , NaNO_3 , NaOAc) és MPF-34 membránt használtam. Megvizsgáltam hogyan függ az ionátesztés az oldat koncentrációjától (5. ábra).



5. ábra Az ionátesztés az oldat koncentráció függvényében

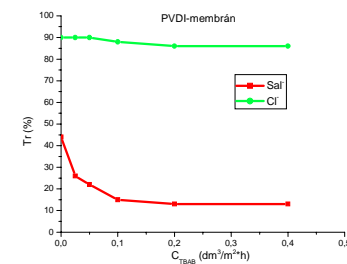
Egykomponensű rendszerek nitrát, klorid, vagy acetát ellenionnal, egyértékű kationnal és növekvő sókoncentrációval telítésbe hajló növekvő ionáteresztést mutatnak.

Ez a növekedés csak egy bizonyos határon belül történik, de ezen túl a koncentráció már nem változik, mert a szűrés során a membrán felületén feldúsulnak a kiszűrendő komponensek, és koncentráció-polarizációs réteg (azaz gélréteg + határréteg) alakul ki a membrán felszíne mellett. A kialakuló gélrétegnek kettős hatása van. A kis molekulatömegű oldott anyagok szűrésénél a gélréteg nagyobb koncentrációja miatt a permeátum koncentrációja is nagyobb lesz, így csökken a visszatartás. Amennyiben nagy molekulatömegű oldott anyagot szűrünk, akkor a gélréteg egy másodlagos szűrőréteget képezhet, ennek következtében a kis molekulatömegű anyagok visszatartása javul. Mindkét esetben a gélréteg kialakulásával csökken a permeátum fluxusa.

4.5. Nagy szerves kationok hatása az anionok elválasztására

- A tetrabutil-ammónium-bromid (TBAB) koncentrációjának hatását vizsgáltam az anionok elválasztására.

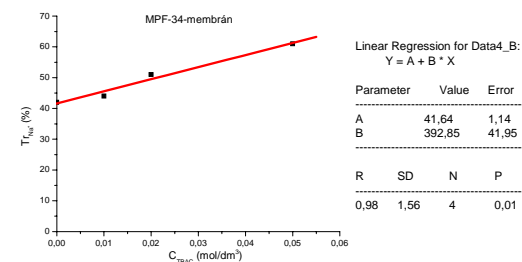
A kísérleteket PVDI membránon végeztem, az oldatban kationként nátriumot és tetrabutil-ammóniumot, anionként bromidot és szalicilátot alkalmaztam. Azt vizsgáltam, hogy a tetrabutil-ammónium-kation különböző koncentrációja milyen hatással van az anionok áteresztésére. Az anionok áteresztési különbségei lehetőséget nyújtanak arra, hogy a komponenseket el lehessen választani egymástól (6. ábra).



6. ábra Az anionok áteresztése a TBAB koncentráció függvényében

Növekvő TBAB adalék koncentráció több mint 40%-kal javította a szalicilát anion elválasztását.

- Megvizsgáltam a tetrabutil-ammónium-klorid (TBAC) koncentrációjának hatását is a kisméretű kation áteresztésére. Azt vizsgáltam, hogy a nagy szerves kation koncentrációja milyen hatást fejt ki a kis szerves kation áteresztésére (7. ábra).

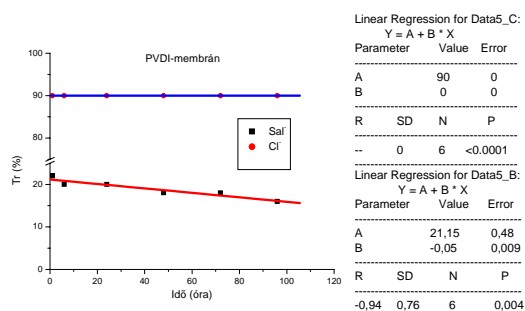


7. ábra A nátrium-ion áteresztése a TBAC koncentráció függvényében

A kísérleti eredményekből látható, hogy a TBAC koncentrációjának növekedésével nő a nátrium-ion áteresztése is. Ez alátámasztja azt a jelenséget, hogy ligandum csere történt a TBAC és NaSal között

4.6. Az anionok elválasztásának függése, a nagy szerves kationt tartalmazó oldat készítésétől eltelt időtől

A kísérleteket PVDI membránon végeztem, NaSal, NaBr és TBAB só keveréket használtam. Azt vizsgáltam, hogy az anionok áteresztése hogyan függ az oldat elkészítésétől eltelt időtől. 2400 ml oldatot készítettem, amelyet hat egyenlő részre osztottam. Ezekkel az oldatrészekkel oldatkészítéstől számított különböző időpontokban több kísérletet végeztem, majd a koncentrátumból és a permeátumból 100-100 ml mintát vettem (8. ábra).



8. ábra Az anionok áteresztése az oldatok elkészítése után eltelt idő függvényében

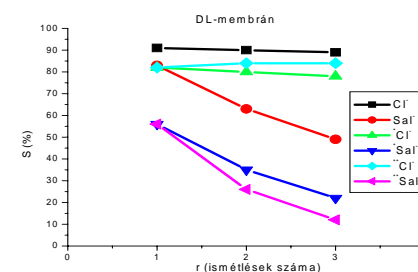
Megállapítottam, hogy az oldatok készítése után eltelt idővel változott a vizsgált ion permeabilitása, ligandum csere történt és az egyensúly csak egy bizonyos idő eltelté után állt be.

4.7. Többlépcsős ismételt elválasztás hatása

Megvizsgáltam azt is, hogy a permeátum többlépcsős ismételt nanoszűrésének, valamint a nagy szerves kationnak milyen hatása van az anionok elválasztására.

DL membránon három különböző kísérleti sorozatot végeztem. Az első sorozatban 0,010 mol/dm³ NaCl és 0,010 mol/dm³ NaSal

keveréket, a második és a harmadik sorozatban 0,005 mol/dm³ NaCl, 0,010 mol/dm³ NaSal és 0,005 mol/dm³ TBAC elegyet használtam. A harmadik sorozat abban különbözött a másik sorozattól, hogy itt minden szűrés előtt a keverékhez 0,005 mol/dm³ TBAC-ot adtam hozzá. A kísérleteket 10 bar nyomáson és 25 °C hőmérsékleten, többlépcsős nanoszűréssel végeztem. A mérési eredményeket az 9. ábra tartalmazza.



* TBAC egyszeri adagolás

** TBAC többszöri adagolás

9. ábra Áteresztési együttható a többlépcsős szűrés függvényében

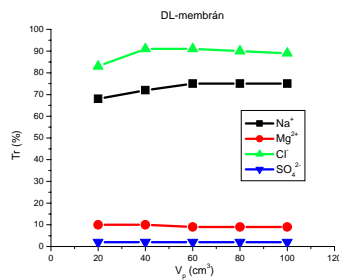
Az ábrák azt mutatják, hogy TBAC adalék nélküli 3 lépcsős nanoszűréskor a 0,01 mol/dm³ szalicilát koncentrációja a permeátumban 0,0049 mol/dm³ értékre csökkent, ugyanilyen körülmények között 0,005 mol/dm³ TBAC egyszeri adagolással a 3. szűrés permeátumában ez az érték 0,0022 mol/dm³-re csökken. Amikor többször adagoltam TBAC-t, a szalicilát koncentrációja 0,0012 mol/dm³-re csökkent. Ismételt permeátum nanoszűréssel és a TBAC mennyiség növelésével fokozható tehát az anionok elválasztása.

4.8. A felszíni vizekben előforduló fontosabb ionok elválasztásának vizsgálata

Az előzőekben a nagy szerves kationok és anionok más ionok elválasztására gyakorolt módosító hatását vizsgáltam a felszíni vizekben előforduló fontosabb egy és kéttöltésű ionok elválasztásánál is.

A kísérletekre a következő sókat használtam: NaCl, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 és $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ezek a sók megtalálhatók a természetes vizekben és ezek közül a magnézium sók, mint a vízkeménység okozói. Az irodalom szerint a NaCl-nak NF-membránon egy nagyon alacsony visszatartási értéke van, szemben a $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -val, amely mérsékelten, és a Na_2SO_4 és $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -val, amely nagyon jól tart vissza. Ezeknek a sóknak nagyon magas az oldhatóságuk is, így nem alakul ki a membrán felületén gélréteg, amit a sók csapadéka okozhat.

DL-membránon végeztem a kísérleteket, Na^+ -, Mg^{2+} -, Cl^- és SO_4^{2-} -ion tartalmú oldatot használtam, és azt vizsgáltam, milyen az egy és a kéttöltésű ionok elválasztása egymástól (10. ábra).



10. ábra MgCl_2 és Na_2SO_4 oldat ion áteresztése a permeátum térfogat függvényében

Megállapítottam, hogy amikor mind a négy ion (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) az oldatban van, akkor jól láthatóvá válnak a különbségek az egy, illetve kétértékű ionok között.

Megfigyeltem, hogy az eredeti ionpárok helyet cseréltek (ligandum csere) és az alacsonyabb töltésű ionpárok jutnak át könnyebben a membránon.

5. Tézisek

1. Tézis

A különböző töltésű ellenionok hatását vizsgáltam az egyes anionok és az egyes kationok áteresztésére [3]:

Ezekben a kísérletekben a Cl^- -, SO_4^{2-} - és Na^+ -ion áteresztésére különböző töltésű ellenionok hatását tanulmányoztam.

A kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a Cl^- -, SO_4^{2-} - és Na^+ -ion elválasztása erősen függ az ellenion töltésszámától, és az egytöltésű ellenion nagyobb mértékben halad át a membránon, mint a két- vagy a háromtöltésű kation (a Cl^- és Na^+ -ion áteresztése az egytöltésű ellenion 84-92%-a, a kéttöltésű ellenion 33-41%-a, a háromtöltésű ellenion 5-8%-a halad át a membránon, a SO_4^{2-} -ion áteresztése az egytöltésű ellenion 5,8-7,0%-a, kéttöltésű ellenion 2,6-4%-a, háromtöltésű ellenion 2-2,3%-a halad át a membránon).

2. Tézis

Vizsgáltam a klorid és szalicilát anionokat kísérő hidratált kation átmérőjének hatását az ion áteresztésére[1]:

Azt állapítottam meg, hogy a klorid- és a szalicilát-ion elválasztása erősen függ a kísérő kation hidratált átmérőjétől. A nagyobb átmérőjű hidratált kation nehezebben lép át a membránon, s ezzel meglassítja a klorid- és a szalicilát-ion áthaladását is.

3. Tézis

Tanulmányoztam az ionáteresztés és a permeátum fluxusa közötti összefüggést[1].

A kísérletekhez háromféle gyári membránt (MPF-34, Hr98pp, DL) használtam.

Megállapítottam, hogy a permeátum fluxusa és az ionáteresztés között lineáris összefüggés létezik. Az eredményekből látható, hogy az egytöltésű ionoknak az adott membránon magas az áteresztése és emellett nagy a permeátum fluxusa, míg a többlettöltésű kationok, valamint a nagy szerves kationok vagy anionok áteresztése és a permeátum fluxusa kicsi.

4. Tézis

A vizsgált oldat koncentrációja és az egyes ionok áteresztése közötti összefüggést vizsgáltam[3]:

Megállapítottam, hogy az oldat koncentrációjának növelésével egy bizonyos határig nő az ion áteresztése és csökken a permeátum fluxusa, de ezen a határon túl már csak igen kis mértékben változnak ezek a jellemzők.

5. Tézis

Tanulmányoztam, hogy kis mennyiségű kvaterner ammónium-só (TBAB, TBAC) adalék esetén hogyan változik az egyes kationok és anionok áteresztése, és így az elválaszthatósága[3]:

Ezen kísérletekben szervetlen és szerves csoportokat tartalmazó ionok vizes oldatainak elválasztását vizsgáltam NF-membránokon.

Azt állapítottam meg, hogy a kvaterner ammónium-só hozzáadásával a mért szerves anion áteresztése 44%-ról 12%-ra csökkent le, míg a szervetlen anion áteresztése 90%-ról 86%-ra

(kis mértékben) csökkent. A megfigyelt hatás alkalmazható ionos komponens hatékonyabb elválasztására nanoszűrővel.

6. Tézis

Vizsgáltam, hogy a nagy szerves kationt tartalmazó oldatok készítésétől eltelt idő milyen hatással van a vizsgált ion áteresztésére[3]:

Megállapítottam, hogy az oldatok készítése után eltelt idővel változott a vizsgált ion permeabilitása, ligandum csere történt és az egyensúly csak egy bizonyos idő (24 óra) eltelte után állt be.

7. Tézis

Tanulmányoztam, hogy a többlettöltésű ismételt elválasztás milyen hatással van az egyes kationok és az egyes anionok elválaszthatóságára[3]:

Megállapítottam, hogy ismételt szűrővel, az elválasztás hatása fokozható (a Br⁻-ion áteresztése 95%-ról - 90%-ra csökkent, a Sal⁻-ion esetén 50%-ról - 19%-ra csökkent az ion áteresztése).

8. Tézis

Végül vizsgáltam azt, hogy a felszíni vizekben előforduló fontos ionok (nátrium-klorid és magnézium-szulfát, valamint a nátrium-szulfát és magnézium-klorid) esetén fellépő ligandum csere milyen hatással van azok elválaszthatóságára:

Megfigyeltem, hogy az eredeti ionpárok helyet cseréltek (ligandum csere) és az alacsonyabb töltésű ionpárok jutnak át könnyebben a membránon.

Szulfát-ionra a legkisebb az áteresztés (2,5%), a klorid-ionnak nagyobb az áteresztése (90%), míg a nátrium-ionnak (75%), a

magnézium-ionnak (10%). Az egész elválasztási tartományban a klorid- és a szulfát-ionok áteresztése szabja meg a magnézium- és a nátrium-ion áteresztését a membránon. A megfigyelt hatás alkalmazható ionos komponens hatékonyabb elválasztására nanoszűréssel (pl. vízlágyítás).

6. Alkalmazási lehetőség

Az iparban alkalmazott különböző szerves anyagok és szervetlen anyagok leválasztása ipari szennyvízből a környezetvédelem egyik fontos feladata. Az általam megfigyelt jelenségek alkalmazhatók az iparban (például: élelmiszeripari és galván-szennyvizek tisztítására) és a környezetvédelemben, szerves és szervetlen, különböző töltésű ionok hatékonyabb elválasztására ismételt elválasztási lépések alkalmazásával.

7. Publikációs Jegyzék

Az értekezés témakörben megjelent közlemények:

- 1- SZABÓ G. T., MÓRÉ GY., **RAMADAN Y.** (1996): Filtration of organic solutes on reverse osmosis membrane. Effect of counter-ions. Journal of Membrane Science 118, 295-302, (IF 1,511 (1996)).
- 2- SZABÓ G. T., **RAMADAN Y.**, MÓRÉ GY. (2000): Filtration of Organic Solutes on Reverse Osmosis Membranes. Racemic Amine with Chiral and Achiral Acids. Egypt J. Chem. 43, No 6, pp. 455-466.
- 3- **RAMADAN Y.**, PÁTZAY GY., SZABÓ G. T. (2010): Effect of quaternary ammonium salts on the separation efficiency of nanofiltration, Desalination 256, 54-57, (IF 2,034 (2010)).
- 4- **RAMADAN Y.**, PÁTZAY GY., SZABÓ G. T. (2010): Transport of NaCl, MgSO₄, MgCl₂ and Na₂SO₄ across DL type nanofiltration membrane, Periodica Polytechnica Chemical Engineering .

Előadás:

- 1- SZABÓ G. T., **RAMADAN Y.**, MÓRÉ GY. (1996): Separation of organic solutes by filtration on reverse osmosis membrane, 7th World Filtration Congress Budapest, 943-946.

Poszter:

- 1- SZABÓ G. T., **RAMADAN Y.**, Elválasztások molekuláris szűréssel. IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár (2003. november 14-16.).



**BUDAPEST UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND
ECONOMY
FACULTY OF CHEMICAL AND BIOENGINEERING**

**Separation of ions with different charges on
nanofiltration membranes**

Thesis booklet

Author: **Yahya Ramadan**
Supervisor: **Dr. György Páztay**
Consultant: **Dr. Tamás Gábor Szabó**

**Department of Chemical and Environmental
Process Engineering**

**Budapest
2010**

TABLE OF CONTENT

1. INTRODUCTION.....	2
2. LITERATURE	4
3. DESCRIPTION OF THE EXPERIMENTAL DEVICE AND CALCULATION METHODS	5
4. RESULTS	8
5. THESES	16
6. APPLICATOIN POSSIBILITIES.....	19
7. LIST OF PUBLICATIONS.....	20

1. Introduction

Membrane operations have become increasingly significant for the industry because of their exceptional separating capability and low energy consumption.

Their widespread application in certain areas of the food industry (dairy industry, winemaking, fruit juice production, water and sewage treatment, etc.) has several decades of history.

Membrane filtering is an operation that requires a membrane (from the Latin "membrane" meaning skin or parchment) whose selective permeability makes it capable of separating materials usually without chemical transformation. In the course of using membrane techniques based on pressure difference, lower pressure is used for the separation of components with greater molecular weight, and increasingly higher pressure is used in the case of components with smaller molecular weight. Most recently microfiltration and ultrafiltration have been routinely applied for the separation of compounds with greater molecular weight, e.g. in the dairy industry for cheese production, or in the brewing industry for filtering yeasts. The performance of these techniques seems to be rather easy because it is obvious that smaller molecules need a membrane with smaller pore size, which implies higher resistance. However, as the size of the components get smaller, complications may arise due to the effect of osmosis. The literature of nanofiltration (NF) has mentioned them as separate fields only in the recent twenty years because ultrafiltration and nanofiltration cannot be always clearly separated. The first area of application was water purification because nanofiltration membranes let monovalent ions easily pass through while they hinder the passing through of polyvalent ions which cause hardness (Ca^{2+} , Mg^{2+}) [CARTWRIGHT 1999]. The pore size may be 1-10 nm, and the Da value 100-1000.

The pore size is also characterized by the sodium chloride retention, in which regard the characteristic value is 30-70%. The pressure difference required for filtration may vary between 10-40 bar. As a result of the technical development in recent years, the use of membrane filtration in water treatment has progressed well, while originally it had been considered as uneconomical and even later it was recommended only for smaller plants [MOHAN et al. 2002]. The application of nanofiltration in water treatment has been mentioned in the literature since the middle of the 1990-ies. From among membrane filtration techniques, it is the most widespread and most used method. Nanofiltration is widely used on an industrial scale, but there are several scientific and technical issues that have not been clarified. In this work I have been investigating a single problem significantly affecting the efficiency of nanofiltration: the effect of co-ions and counter-ions on separation.

My objective was to use commercially available NF-membranes for the investigation of the following:

1. what is the effect of counter-ions with different charges on the passing through of certain anions and cations;
2. what is the effect of the diameter of hydrated counter-ions on the passing through of the ion;
3. what is the causal link between the passing through of the ion and the flux of the permeate;
4. what is the effect of the concentration of the solution concerned on the passing through of various ions;
5. how the passing through, and separability, of certain cations and anions changes in the case of a small amount of quaternary ammonium-salt additive;

6. what is the effect of the time from the preparation of solutions including a great organic cation on the passing through of the ion concerned;
7. what is the effect of multi-phase, repeated separation on the separability of certain cations and anions;
8. how does the separability of sodium chloride and magnesium sulphate, as well as sodium sulphate and magnesium chloride systems, based on the above effect, change.

2. Literature

Nanofiltration is a process that may be influenced by many parameters. Even the change of basic physical and chemical factors may have a decisive effect on the separability of various solutes. From the viewpoint of selectivity, the decisive issue is the size. In the case of ionic materials, the charge number, the sign and the charge density are of essence.

In the case of non-ionic materials pressure difference causes convection current, while concentration difference causes diffusion current. In the case of charged molecules there is an electrostatic interaction because almost all nanofiltration membranes have (mostly negative) charge [SCHAEP et al. 1998]. When a charged membrane is placed in a saline solution, the result will be a balance. Due to the charge of the membrane the ion concentration in the solution will be different from the one on the membrane. The concentration of the counter-ion (an ion with a charge opposite to the charge of the membrane) will be higher inside the membrane than in the bulk phase, while the concentration of the ion whose charge is identical with that of the membrane (co-ion) will be lower on the membrane than in the bulk phase. The potential difference between the two phases is called Donnan-potential. It prevents the

counter-ion to get transferred into the solution phase, and the co-ion to the membrane phase. As a result of pressure difference the water passes through the membrane. As a result of the Donnan-potential the membrane repels the co-ion but due to the principle of electron neutrality also the counter-ion is retained by the membrane, that is salt retention is developing.

3. Description of the experimental device and calculation methods

The experimental equipment was a taut membrane device designed for 6 bar operational pressure, manufactured by KUTESZ. This device was developed for filtration and purification of heat-sensitive materials under pressure. It may be incorporated in continuous or intermittent, closed or open technologies.

According to the designer the device may be used safely up to 15 bar. The active membrane surface of the device is 118.76 cm^2 (the surface of a round membrane of a diameter of 14.2 cm).

The solution considered is flown through the system by a variable-stroke piston pump (ProMinet sigma) with a volume flow rate of $0\text{--}150 \text{ cm}^3/\text{min}$. The junction pipes and joints are made of acid-proof steel. I measured the pressure by a Bourdon gauge manometer (Figure 1).

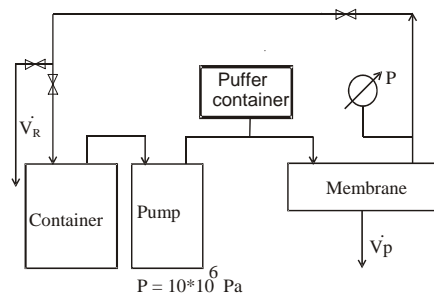


Figure 1 Flow diagram of the operation of the experimental device

The concentration of the anions and cations in the samples was determined by ion chromatograph.

The applied ion chromatograph and the column are as follows:

Metrohm 861 Advanced compact IC

Metrohm 837 IC combi degasser

Metrohm 771 IC compact interface

Metrosep A Supp 4 250/4.0 anion exchange column

Metrosep C3 – 250 cation exchange column.

For the determination of anions (Cl^- , I^- , F^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} and SO_4^{2-}) I used $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$ eluent. The rate of the eluent stream was $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$, the volume of the injector was $20 \mu\text{l}$, the detector was Suppressed CD, temperature was $30 \text{ }^\circ\text{C}$, the pressure was 7.1 MPa .

For the determination of cations (Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) I used Metrosep C3-250 column and $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ eluent. The rate of the eluent stream was $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$, the volume of injector was $20 \mu\text{l}$, the temperature was $30 \text{ }^\circ\text{C}$, the pressure was 10.2 MPa . I determined the quantity of cations and anions by ion chromatography, by injecting $100 \mu\text{l}$ of the permeate and the concentrate samples in 1:500 dilution with UT water. I determined the concentration of the components from the chromatogram on the basis of the peak area, pursuant to preliminary calibration.

I measured the salicylate concentration by UV spectrometry, with preliminary calibration (Hewlett-Packard 8452A diode array spectrometer) at 298 nm wavelength.

Calculations:

$$\text{Ion retention (R}_i\%): R_i(\%) = \left[1 - \frac{C_P}{C}\right] * 100 \quad (1)$$

where C is the concentration of the applied solution (mol/dm³), and C_P is the concentration of the ion concerned in the permeate (mol/dm³).

$$\text{Ion permeability (Tr%): } Tr(\%) = \frac{C_P}{C_R} * 100 \quad (2)$$

where C_R is the concentration of the ion concerned in the concentrate (mol/dm³).

$$\text{Separation coefficient (n): } n = \frac{Tr_{ion1}}{Tr_{ion2}} \quad (3)$$

where Tr_{ion1} is the transfer of ion 1 and Tr_{ion2} is the transfer of ion 2.

$$\text{Permeability coefficient (S%): } S(\%) = \frac{C_P}{C} * 100 \quad (4)$$

$$\text{Separation factor (m): } m = \frac{S_{ion1}}{S_{ion2}} \quad (5)$$

where S_{ion1} is the permeability coefficient of ion 1, and S_{ion2} is the permeability coefficient of ion 2.

4. Results**4.1. The influence of counter-ions with different charges on the permeability of certain anions and cations**

In these experiments I examined the influence of counter-ions with different charges on the permeability of Cl⁻, SO₄²⁻ and Na⁺ ions.

Example: I demonstrate the examination of the separation of chloride ion with co-cations with different charges on a DL membrane (Figure 2).

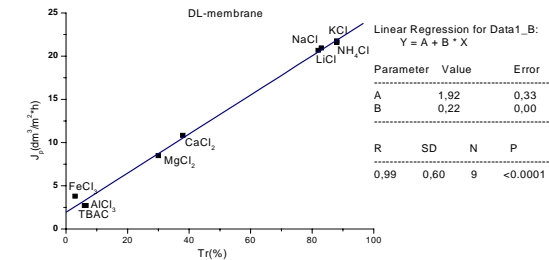


Figure 2 The flux of the permeate on the DL membrane as a function of chloride ion permeability at 10 bar pressure

I found that the rate of chloride ion separation is strongly dependent on the number of charges of the co-cation, and the co-cation with one charge passes through the DL membrane faster than the cation with two or three charges.

The behaviour of SO₄²⁻ and Na⁺ ions is similar to that of the Cl⁻ ion.

4.2. The influence of the diameter of the hydrated co-cation on the permeation of the anion

I examined the permeability of chloride and salicylate ions, and the interrelation between the permeation of the anion and the hydrated ion diameter of the co-cation. I used Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ ions and co-cations. The experiments were carried out on Hr98pp and MPF-34 membranes (Figure 3).

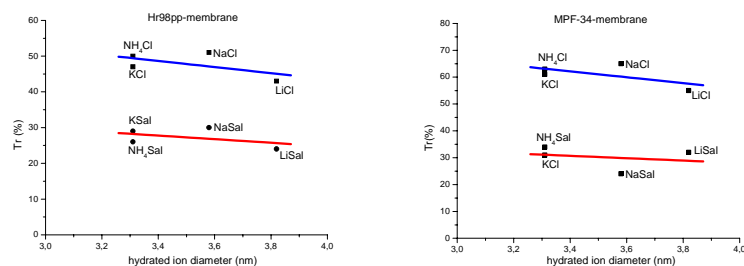


Figure 3 The permeation of chloride and salicylate ions as a function of the hydrated diameter of the cation

I found that the separation of chloride and salicylate ions strongly depends on the hydrated diameter of the co-cation. The hydrated cation with bigger diameter passes through the membrane with difficulty and that slows down the passing through of chloride and salicylate ions, too.

4.3. Examination of the interrelation between the ion permeability and the flux of the permeate

I used various proprietary membranes (MPF-34, Hr98pp, DL) for the experiments. I examined how the ion permeability is dependent on the flux of the permeate. Example: the results of the experiments with DL membrane is shown in Figure 4.

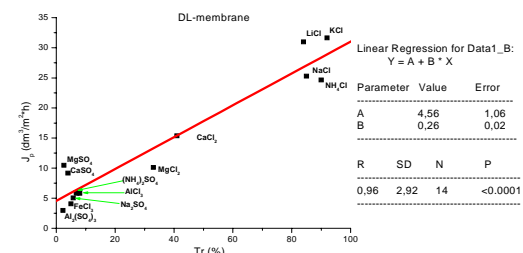


Figure 4 The flux of the permeate as a function of ion permeability

I concluded that there is a linear correlation between the flux of the permeate and ion permeability. The reason is that ions with one charge have a high permeability on the membrane, and the flux of the permeate is also high. The permeation of cations with three charges and large organic ions, as well as the flux of the permeate, are low.

4.4. The influence of the concentration of the solution on separation

In order to improve separation, I repeated the experiment with various concentrations. I used three solutions (NaCl , NaNO_3 , NaOAc) and applied an MPF-34 membrane. I examined how ion permeability is dependent on the concentration of the solution (Figure 5).

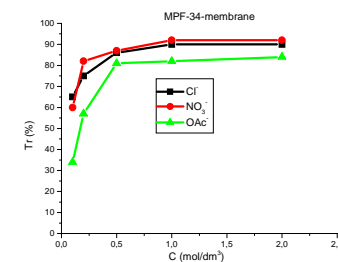


Figure 5 Ion permeability as a function of the concentration of the solution

One-component systems with nitrate, chloride or acetate counterion, cation with one charge and increasing salt concentration show increasing ion permeability close to saturation.

This increase occurs only up to a certain limit, and thereafter the concentration will remain unchanged because the components that should be filtered out in the course of filtration get accumulated on the surface of the membrane, and a concentration-polarization layer (that is a gel layer + boundary layer) will develop beside the surface of the membrane. The arising gel layer has a dual effect. In the case of filtering solutes with small molecule weight the concentration of the permeate will be higher because also the gel layer has a higher concentration, and that is how retention decreases. If filtering solutes with high molecule weight, then the gel layer may form a secondary filtration layer, and the result will be the improvement of retention of materials with small molecule weight. In both cases the formation of the gel layer will decrease the flux of the permeate.

4.5. The influence of big organic cations on the separation of anions

- I examined the influence of tetrabutylammonium bromide (TBAB) on the separation of anions.

I carried out the experiments on PVDI membrane. I applied sodium and tetrabutylammonium as cations and bromide and salicylate as anions in the solution. I wanted to determine the influence of various concentrations of tetrabutylammonium cation on the permeation of anions. The differences in the permeation of anions provide a possibility to separate the components from one another (Figure 6).

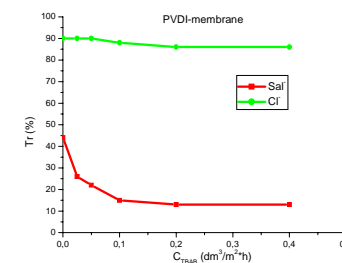


Figure 6 Permeation of anions as a function of the TBAB concentration

Increased TBAB additive concentration improved the separation of salicylate anion by more than 40%.

- I also examined the influence of the concentration of tetrabutylammonium-chloride (TBAC) on the permeation of small cations.

I examined the influence of big organic cation concentration on small inorganic cation permeability (Figure 7).

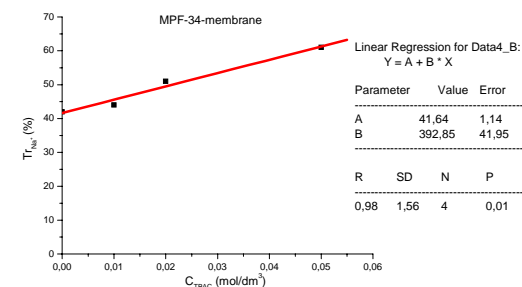


Figure 7 Permeation of sodium ion as a function of TBAC concentration

The results show that the permeation of the sodium ion increases in line with the increase of the TBAC concentration. This confirms that a ligand exchange has occurred between the TBAC and the NaSal.

4.6. Dependence of the separation of anions on the time elapsed from the preparation of the solution containing big organic cations

I carried out the experiment on PVDI membrane, and I applied a salt mix of NaSal, NaBr and TBAB. I examined how the permeation of the anions depends on the time elapsed from the preparation of the solution. I prepared 2400 ml solution and I divided it into six parts. I carried out several experiments with these solution parts using them after the elapse of different time intervals, and then I took samples, 100 mm each, from the concentrate and the permeate (Figure 8).

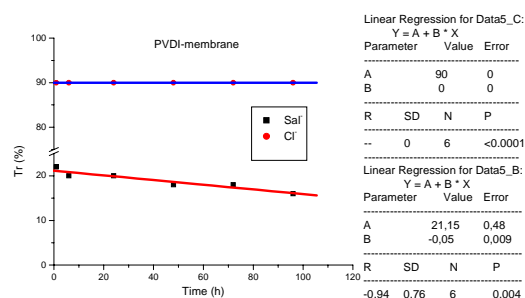


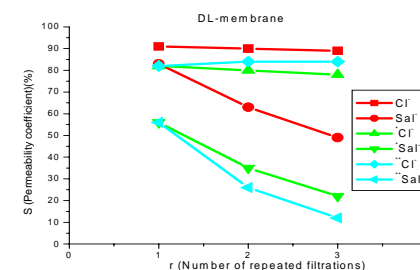
Figure 8 Permeation of anions as a function of the time elapsed from the preparation of the solutions

I concluded that the permeation of the ion concerned changed according to the elapse of time from the preparation of the solutions, a ligand exchange occurred, and the balance was restored only after the elapse of a certain time interval.

4.7. The influence of multi-phase, repeated separation

I also examined the influence of the multi-phase, repeated nanofiltration of the permeate, and the big organic cation, on the separation of anions.

I carried out three different set of experiments on DL membrane. In the first set of experiences I used a mix of 0.010 mol/dm^3 NaCl and 0.010 mol/dm^3 NaSal, and in the second and third sets I used a mix of 0.005 mol/dm^3 NaCl, 0.010 mol/dm^3 NaSal and 0.005 mol/dm^3 TBAC. The difference between the second and third sets of experiments was that in the third set I added 0.005 mol/dm^3 TBAC to the mix before each filtration. The experiment was carried out at 10 bar pressure and 25°C temperature, with multi-phase nanofiltration. The results are set out in Figure 9.



* TBAC single addition

** TBAC multiple addition

Figure 9 Permeability coefficient as a function of multi-phase filtration

The figures show that in the case of three-phase nanofiltration without the addition of TBAC the concentration of the 0.01 mol/dm^3 salicylate in the permeate decreased to 0.0049 mol/dm^3 , while under the same circumstances the concentration of 0.005 mol/dm^3 with a single addition of TBAC the concentration in the permeate of the third filtration decreased to 0.0022 mol/dm^3 .

If TBAC was added several times, the concentration of the salicylate decreased to 0.0012 mol/dm^3 . It may be concluded that the separation of anions may be increased by repeated permeate nanofiltration and by the increase of TBAC addition.

4.8. Examination of the separation of major ions found in surface waters

I examined the modification effect of big organic cations and anions on the separation of other ions also in the case of the separation of some major ions with one charge and two charges found in surface waters.

I experimented with the following salts: NaCl, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. These salts are found in natural waters and the magnesium salts are responsible for water hardness. According to the literature NaCl has a very low retention value on the NF-membrane, while the retention of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is medium and that of Na_2SO_4 and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ is very good. These salts have a very high solvability, too, and consequently there will be no gel layer on the surface of the membrane as a residual of the salts.

I carried out the experiments on DL-membrane, and I used a solution containing Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} ions. I examined the difference of separation of ions with one charge and ions with two charges (Figure 10).

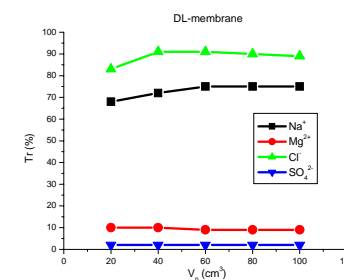


Figure 10 Ion permeability of MgCl_2 and Na_2SO_4 solution as a function of permeate volume

I concluded that when all four ions (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) are contained in the solution, then the differences between ions with one charge and two charges become obvious.

I observed that the original ion pairs swapped places (ligand exchange) and ion pairs with less charge pass through the membrane easier.

5. Theses

Thesis 1

I examined the effect of counter-ions with various charges on the permeation of certain anions and cations [3]:

In these experiments I studied the influence of counter-ions of different charges on the permeability of Cl^- , SO_4^{2-} and Na^+ ions.

On the basis of the results I concluded that the separation of Cl^- , SO_4^{2-} and Na^+ ions strongly depends on the number of charges of the counter-ion, and the counter-ion with one charge passes through the membrane more easily than cations with two or three charges (in the case of the permeability of Cl^- and Na^+ ions 84-92% of counter-ions with one charge, 33-41% of counter-ions with two

charges, and 5-8% of counter-ions with three charges pass through the membrane, and in the case of SO_4^{2-} ion permeability 5.8-7.0% of the counter-ions with one charge, 2.6-4% of the counter-ions with two charges, and 2-2.3% of the counter-ions with three charges pass through the membrane).

Thesis 2

I examined the effect of the diameter of the hydrated cation associated with chloride and salicylate anions on the ion permeability [1]:

I concluded that the separation of chloride and salicylate ions strongly depends on hydrated diameter of the co-cation. The hydrated cation with bigger diameter passes through the membrane with more difficulty, and thereby slows down the passing through of chloride and salicylate ions, too.

Thesis 3

I studied the interrelation between ion permeability and the flux of the permeate [1].

I used three types of proprietary membranes (MPF-34, Hr98pp, DL) for the experiments.

I concluded that there is a linear correlation between the flux of the permeate and ion permeability. The reason is that ions with one charge pass through the membrane easily, and the flux of the permeate is high, while the permeation of cations with multiple charges, and that of big organic cations or anions is low, and also the flux of the permeate is low.

Thesis 4

I examined the interrelation between the concentration of the solution concerned and the permeability of certain ions [3]:

I found that if the concentration of the solution is increased, then the ion permeability will increase and the flux of the permeate will decrease, but after a limit these parameters will change only to a very small extent.

Thesis 5

I studied how the permeation of certain cations and anions, and their separability, change in the case of the addition of a small quantity of quaternary ammonium salt (TBAB, TBAC) [3]:

In these experiments I examined the separation of the aqueous solutions of ions containing inorganic and organic groups on NF membranes.

I concluded that after the addition of quaternary ammonium salt the permeation of the organic anion decreased from 44% to 12%, while the permeation of inorganic anions decreased from 90% to 86% (to a small extent). The observed phenomenon may be applied to more efficient separation of ion components by nanofiltration.

Thesis 6

I examined the effect of the time elapsed from the preparation of solutions containing big organic cations on the permeation of the ion concerned [3]:

I concluded that the permeation of the ion concerned changed according to the elapse of time from the preparation of the solutions, a ligand exchange occurred, and the balance was restored only after the elapse of a certain time interval (24 hours).

Thesis 7

I studied the effect of multi-phase, repeated separation on the separability of certain cations and anions [3]:

I concluded that the efficiency of separation may be increased by repeated filtration (the permeation of Br⁻ ion decreased from 95% to 90%, and that of Sal⁻ ion from 50% to 19%).

Thesis 8

Finally I studied the effect of ligand exchange caused by major ions in surface waters (sodium chloride and magnesium sulphate, as well as sodium sulphate and magnesium chloride) on separability [4]:

I observed that the original ion pairs swapped places (ligand exchange) and ion pairs with less charge pass through the membrane easier.

The permeability rate for sulphate ion is 2.5%, that of chloride ion is 90%, while that of sodium ion is 75%, and that of magnesium ion is 10%. In the entire separation range the permeation of chloride and sulphate ions determine the permeation of magnesium and sodium ions on the membrane. The observed phenomenon may be applied for a more efficient separation of ion components by nanofiltration (e.g. water demineralization).

6. Application possibilities

The separation of various organic and inorganic materials used in the industries from sewage water is an important task of environmental protection. The phenomenon I observed may be applied in the industry (e.g. the treatment of sewage waters produced by the food industry or the electroplating industry) and

in environmental protection for the more efficient separation of organic and inorganic ions with different charges, by repeated separation processes.

7. List of publications

Publications concerning the topic concerned:

- 1- SZABÓ G. T., MÓRÉ GY., RAMADAN Y. (1996): Filtration of organic solutes on reverse osmosis membrane. Effect of counter-ions. Journal of Membrane Science 118, 295-302 (IF 1.511 (1996)).
- 2- SZABÓ G. T., RAMADAN Y., MÓRÉ GY. (2000): Filtration of Organic Solutes on Reverse Osmosis Membranes. Racemic Amine with Chiral and Achiral Acids. Egypt J. Chem. 43, No 6, pp. 455-466.
- 3- RAMADAN Y., PÁTZAY GY., SZABÓ G. T. (2010): Effect of quaternary ammonium salts on the separation efficiency of nanofiltration, Desalination 256, 54-57 (IF 2.034 (2010)).
- 4- RAMADAN Y., PÁTZAY GY., SZABÓ G. T. (2010): Transport of NaCl, MgSO₄, MgCl₂ and Na₂SO₄ across DL type nanofiltration membrane, Periodica Polytechnica Chemical Engineering .

Lecture:

- 1- SZABÓ G. T., RAMADAN Y., MÓRÉ GY. (1996): Separation of organic solutes by filtration on reverse osmosis membrane, 7th World Filtration Congress Budapest, 943-946.

Poster:

- 1- SZABÓ G. T., RAMADAN Y., Separations by molecular filtration, 9th International Chemical Conference, Cluj (14-16 November 2003).