

세라믹 분리막의 응용

김 은 옥

동서산업주식회사 신소재연구소

Application of Ceramic Membrane

En-Ok Kim

Fine Ceramics Laboratory, Dong Su Industrial Co., LTD
45 Dongsanri Tangjungmyun, A San Gun, Chung Nam, Korea

1. 세라믹 분리막의 특성

1.1. 기능적 특성

세라믹 분리막은 알루미늄(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2), Carbon, 실리콘 카바이드, 스테인레스 등의 무기재료를 이용하여 제조된 분리막이다. 압출 성형공정으로 제조된 지지체는 $1700^{\circ}C$ 이상의 소결공정을 거치므로 지지체 상단에 슬러리 코팅공

정으로 형성된 얇은 막에게 안정된 분리기능을 수행할 수 있도록 커다란 물리적 강도를 제공한다[1-3]. 따라서, 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 구조를 갖는 특징적인 두 개 또는 세 개의 균일한 층으로 구성된 복합막이라 할 수 있는데, 그 내부구조를 살펴보면 Fig. 1과 같다[4-5].

아래층은 지지체로서 $30-50\mu m$ 크기의 입자들이 균일하게 분포되어 지지체를 형성하고 있으며, 그

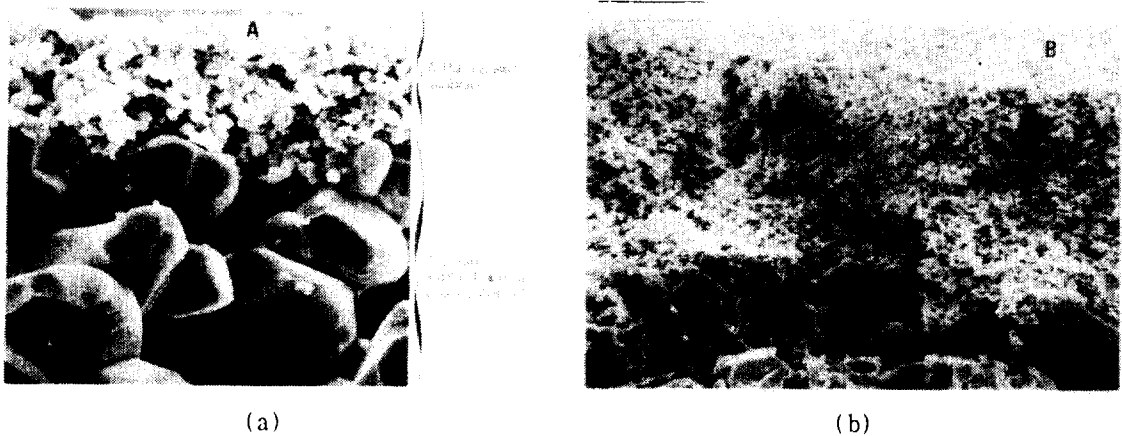


Fig. 1. Photograph of ceramic membrane inside structure using SEM. (a) Alumina-Alumina membrane. (b) Alumina-Silicon carbide membrane.

입자들 사이에는 10-20 μm 의 세공크기를 이루고 있다. 지지체 위에 존재하는 두께가 약 5-15 μm 정도 인 또 다른 층은 실제적인 분리활동을 할 수 있는 분리층으로서, 지지층 위부터 표면에 이르기까지 입도 조절에 의하여 세공크기를 분리특성에 맞게 제조한다[6]. 분리공정상 유체역학적 저항과 분리 능력에 큰 영향을 주는 이층은 4nm영역에서부터 15 μm 의 영역까지의 세공크기를 갖는 분리막으로 실제로 만들어져 상품화 되고 있다. 또한, 지지체 표면에 분리막층이 형성된 비대칭 구조로 제조되었으므로 높은 여과 유속을 갖는 장점이 있다[7].

따라서, 세라믹 분리막은 세라믹 특성상 제 3세대 분리막으로 불리워지고 있으며, 내기계적, 내화학성, 내열성 등의 한계를 극복한 분리막으로, 재질적 특성과 제조공정상의 특징으로 인하여 다음과 같은 장점들을 가지고 있다[8, 9].

- * 내화학성 및 내마모성이 우수
- * 고온하에서도 특성유지(<200 $^{\circ}\text{C}$)
- * 고압하에서도 특성유지(최대 12기압)
- * pH사용범위 확대(pH0-14)
- * 긴 수명을 가지고 있음.

최근에는 Sol-Gel 공정법을 이용하여 얇은 두께의 분리층 개발에 많은 연구 활동이 이루어지고 있다[10-12]. 이러한 연구 활동을 통하여 세라믹 분리막을 개발한 이래로 유럽, 미국, 일본 등에서는 상품화를 통한 실용화에 큰 역점을 두고 있으며, 상품화된 분리막의 예는 Table 1에서 보여주고 있다[13, 14].

또한, 세라믹 분리막의 2차적 오염발생을 극소화하기 위하여 재생공정시에도 역세척(Backflushing), 고압세척(Highpressure pulsing), 고온살균(Stream sterilization), 고농도 화학제에 의한 세척 등을 통하여 오염물질을 강력히 제거할 수 있는 장점을 가지고 있다. Table 2는 대상물질에 따른 세라믹 분리막의 세척제 및 조성을 나열하였다[13, 15, 16].

1.2. 세라믹 분리막 모듈(Module)

세라믹 분리막 시스템은 분리막 모듈(Module), 펌프, 열교환기(Heat exchanger), 밸브, 압력계, 그리고 배관용 파이프 등으로 구성된다. 이중, 가장 핵심적인 부분은 분리막 모듈로, 이는 분리막과 이를 둘러싸고 있는 용기(Housing)로 이루어져 있

Table 1. Commercialized Ceramic Membrane

특성 제조 업체	기공 크기 (μm)	재질	한정 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	한정압력 (기압)	pH 범위
CERAFLO	0.2	Al_2O_3	200	18	1-14 (MF 제외)
	0.45				
	1.0				
CARBOSEP	0.08	ZrO_2/C	300	10	0-14
	0.14				
NGK	0.05	Al_2O_3	120 이상	내압파괴 강도 (kg/cm^2) $\geq 60(\phi 10)$ $\geq 30(\phi 30)$ ≥ 100 (H/C)	0-14
	0.1				
	0.2				
	0.5				
	1				
	2				
NORIDAKE	0.08	Al_2O_3	1,000		0-14
	0.2				
	0.6				
	1.0				
	1.5				
	10.0				
MEMBR- ALOX	0.01	Al_2O_3 / ZrO_2	200		0.5-13.5
	0.02				
	0.05				
	0.2				
	0.8				
FITAMN	0.05	Silicon carbide / ZrO_2	150		0.5-9.5
	0.1				
	0.2				
	0.4				
	1.0				
	3.0				
8.0					

고, 실제적인 분리기능을 담당한다. 그밖의 주변장치들은 분리막 모듈의 최적 분리기능을 발휘하기 위한 운영조건들(삼투압 이상의 가압조건, 운영온도 등)을 보정해 주는 보조장치로 이용된다.

세라믹 분리막 시스템을 이용하여 막분리 공정을 운영할 경우에, 앞서 언급된 세라믹 분리막의 장점들(내구성, 내화학성, 내마모성, 내열성 등)을 최대한으로 표현할 수 있는 세라믹 분리막 모듈이 필요하다. 분리하고자 하는 대상용액의 특성에 따라 모듈은 적합한 운영압력 및 온도를 견딜 수 있어

Table 2. Cleaning Agent & Condition of Ceramic Membrane

세척제	세척제 농도	pH	TEMP(°C)	Time(min)	오염물질
NaOH	0.1-1N	13-14	40-50	30-60	Organics, Biofilms, Biopolymer, Protein, Polyphenolics
Chlorine	500-1000ppm	10-11	40-50	30-60	Protein, Biopolymer, Polysaccharides
HENKEL P3-25	0.5%	12	40-50	30-60	Biopolymer, Protein, Colloidal deposits, Polyphenolics,
Tergazyme	0.5%	9-10	40-50	30-60	Fats, Oils, Grease, Antifoams & Scale
Triton X-100	0.1%	5-7	50	30-60	Protein, Lipids, Lipopolysaccharide Oils & Grease
SDS	0.1%	5-7	50	30-60	
TWEEN 80	0.1%	5-7	50	30-60	
UREA	7M	8	40	30-60	Proteins, Protein precipitate
Nitric Acid	0.1N	1	40-50	60	Mineral scale, Nucleic acids
Phosphoric Acid	0.1N	1	40-50	60	
Citric acid	1%	3	40-50	60	Manganese scale, Iron

야 하므로, 모듈의 제작은 재료역학적 측면과 기계적 설계 측면을 반드시 고려해야 한다.

우선, 세라믹 분리막은 응용 특성상 Cross-flow Pattern을 주로 사용하며, 단위 부피당의 유효 분리막 면적을 크게 하기 위하여 일반적으로 세라믹 분리막은 Tubular 형태로 만들어지고 있다. 대부분이 Multi-channel 형태로 만들어져 사용되고 있으며, 그 안지름은 4-14mm 정도로 만들어져 실용화 되고 있다. 최근 상용화되고 있는 분리막의 형태는 Fig. 2와 같다.

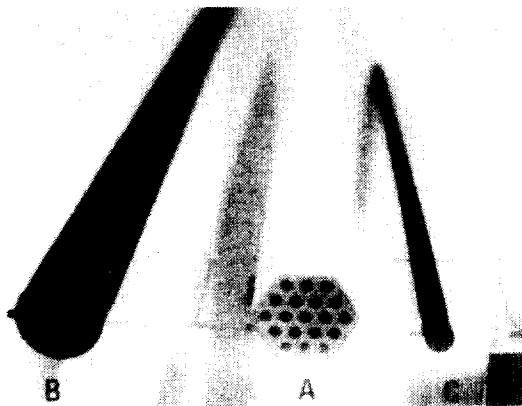


Fig. 2. Photograph of commercialized ceramic membranes.

또한, 세라믹 분리막을 장치화 하기 위해서는 모듈로 체결화 할 수 있는 용기(Housing)가 필요하다.

모듈에서 가장 중요한 것은 분리막과 이를 둘러싸고 있는 용기를 체결하는 것이다. 실제로 분리기능을 발휘하는 분리막과 용기사이의 체결된 부분에서 누수가 발생하게 되면, 그만큼의 분리효율이 저하되므로 완전한 체결이 이루어져야만 한다. 또한, 사용자 측면을 고려한다면, 모듈에 대한 분해 조립이 손쉽게 이루어져야 하고 외관상 미려해야 한다.

이러한 모듈의 체결은 각 나라마다 방식이 조금씩 다르며, 이 부분이 시스템에서는 중요한 부분을 차지하고 있기 때문에 많은 연구가 이루어져야 할 부분이다. 세라믹 분리막을 다발화하여 체결한 프랑스 제품과 일본 제품의 모듈을 Fig. 3에 나타냈다.

1.3. 세라믹 분리막 공정

세라믹 분리막의 개발이후 방사선 동위원소의 분리를 목적으로 미국, 프랑스에서 1980년대에 처음 개발 되었으며, 현재는 여러 분야에 다용도로 사용되고 있다. 세라믹 분리막을 이용한 여과공정은 다음과 같은 특정한 공정을 필요로 하는 경우에 상대적으로 더 큰 장점을 가지고 있다[14].

- * 0.2-1.0 μ m의 세공크기를 갖는 정밀여과공정
- * 대용액 내 고형물의 농도가 20% 이상인 공정
- * 시스템 운영온도가 65°C 이상이거나 공급액의

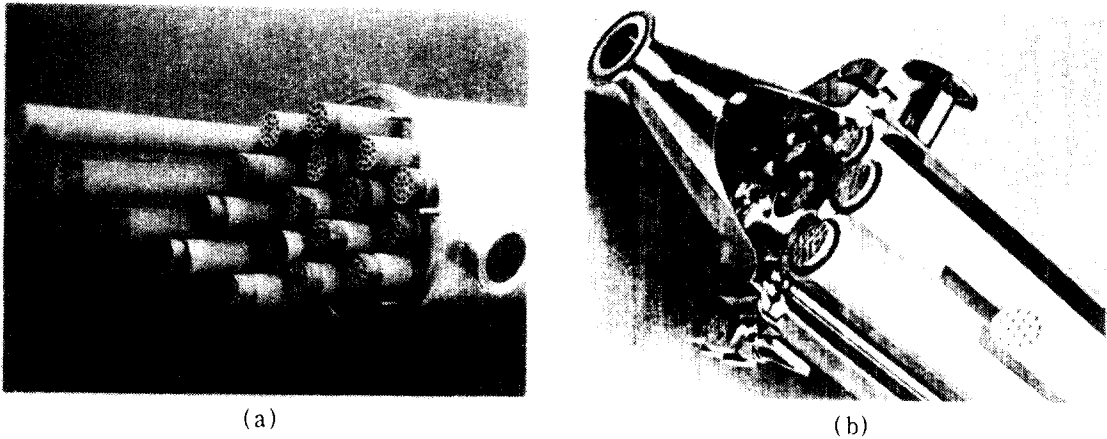


Fig. 3. (a) Photograph of multichannel ceramic membrane module in FRANCE.
 (b) Photograph of ceramic membrane module in JAPAN.

Table 3. Example of Ceramic Membrane Application

적 용 분 야	용 도
낙농, 수산 축산 가공	<ul style="list-style-type: none"> -우유농축에 따른 고단백질 우유 제조, cheese whey내 단백질 회수·정제 -수산가공폐수내 단백질 회수, 어육단백질 농축 -육가공폐기물내 육단백질 회수, 豚혈액내 적혈구 분리, 혈중 알부민·글로블린 농축·정제
식품가공 공업	<ul style="list-style-type: none"> -대두whey내 생리활성물질·단백질 회수·정제, 지방질 제거 -녹말가루공업배수내 유용단백질 회수, 천연색소 회수·정제, 각종 효소 회수·정제 -액체음료의 탁도제거·살균, 감귤·사과·백신액 농축, -막 발효법에 의한 발효, 산소반응효율의 극대화, 박테리아·신진대사물질 회수에 따른 발효액 정제 -주류 탁도·미생물 제거, 단백질 제거
의약품 공업	<ul style="list-style-type: none"> -약전·산소·맥주·핵산·단백질·생리활성물질 농축·분리·정제 -호르몬 정제, 이공혈액 제조, 다당류 농축·정제 -pyrogen물질 제거, 무균수 제조
화학 공업	<ul style="list-style-type: none"> -라텍스·콜로이드 실리카·젤라틴 회수·농축 -부유성 오일 미립자·수용성 오일 제거 -배수내 크롬 회수·재이용, 도료·계면활성제 정제 -펄프공업 폐수의 처리
섬유, 도색 가공공업	<ul style="list-style-type: none"> -PVA·CMC 회수·재이용 -섬유가공을 위한 油劑 회수·재이용 -洗水내 라놀린 회수
철강, 기계 공업	<ul style="list-style-type: none"> -윤활유·압연유·절삭유·연삭유 배수처리·연료화 -동식물 가공(천연지방유·식물성 유류)배수 처리
표면 처리	<ul style="list-style-type: none"> -전착도장·에멀전塗料 배수내 도료 회수·처리 -脫脂液내 油分 제거 -Lens연마 배수액 처리 -塗裝부터 중금속 수산화물 제거
수처리	<ul style="list-style-type: none"> -활성오니조 유출수내 현탁질 제거, 콜로이드물질 제거에 따른 용수 前처리, 오수처리 -음용수내 박테리아 제거 -병원, 연구소 배수처리
원자력 공업	<ul style="list-style-type: none"> -방사성 동위원소의 분리 -저준위 방사성 폐기물의 세척수 정제

pH가 11 이상 혹은 5 이하인 공정

- * 분리막의 오염이 심하여 세척으로 복원이 힘든 공정

- * 고분자 분리막의 수명이 12개월 미만인 공정

이러한 특정한 공정들의 적용가능한 분야로는 환경, 주류, 식품가공과 유가공 등을 들 수 있다. 이러한 분야는 유입조 내부의 공급액에 거품을 일으키게 하고, 분리막의 2차적 오염을 유발시킬 수 있는 위험성을 가지고 있다.

특히, 유가공업계에서의 유산균 농축(Cell harvesting)을 위한 정밀여과(MF)공정과 우유의 농도 표준화 및 치즈베이스 조성을 위한 한외여과(UF)공정의 경우, 연속적인 공급액의 유입이 필요한 공정등에 절대적으로 필요한 공정이 되었다. 앞으로 산업체에 적용가능성이 높다고 예상되는 세라믹 분리막을 이용한 정밀여과 및 한외여과 공정의 적용예를 Table 3에 나타내었다[13, 17, 18, 19, 20].

1.4. 세라믹 분리막 시장

세라믹 분리막의 제조와 응용이 활발히 진행되고 있는 가운데, 다른 기존의 분리시스템외에 고분자 분리막 시스템과의 경쟁을 피할 수 없는 실정이고, 지금까지의 고분자 분리막 시장에 세라믹 분리막이 가능성 있는 분리막으로 자리잡기 위해서는 경제적인 시장성을 고려하지 않을 수 없다.

전체적인 분리막 비용은 분리막의 Flux에 대해서 비례함수적이며, Flux는 투과도와 분리막의 분리면적에 비례하고 분리층의 두께에 반비례한다는 것은 명백한 사실이다.

따라서, 세라믹 분리막이 기존의 분리 시스템의 약점을 극복한 분리막이지만, 고분자 분리막과의 경제적 비용경쟁을 위해서는 단위 부피당 분리막 시스템의 분리면적을 증가시키므로써 극복해 나갈 수 있을 것이다.

분리막의 분리면적을 100m²에서 1000m²으로 증가시키면 생산품도 10배 증가한다. 그러나 자본금면에서는 5배 증가만으로도 이루어질 수 있다. 더구나 분리막 평균 운전 비용은 1/3로 줄일 수 있는 장점이 있다. 따라서, 시스템 설계시에 경제적인 면과 운전비용적인 면에서 우수한 경쟁력을 가지고 있다. 다음 Fig. 4에는 분리막, 분리막 시스템 그리고 모듈의 교체를 포함한 분리막시장의 공정별, 응용사례별 규모를 나타내주고 있다. 1989년 기준으로 총 \$1.4

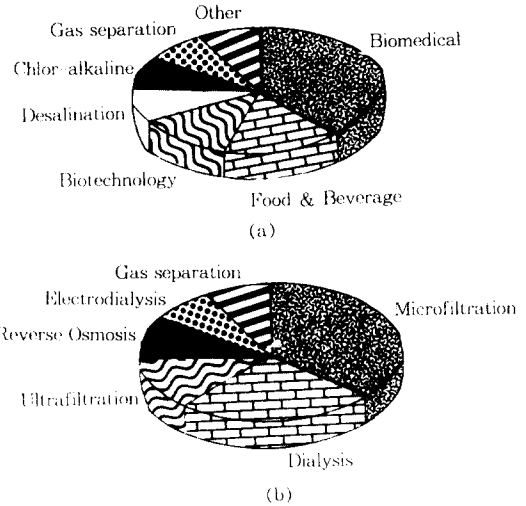


Fig. 4. (a) Current market for advanced separation systems(application).
(b) Current market for advanced separation systems(process).

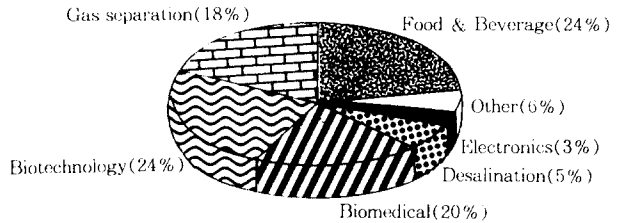


Fig. 5. Forecast world market for advanced membrane system.(1995) Source: Kline & Co., inc.

Billion 정도로 예상되어진다.

또한, Kline & Company의 조사에 의하면 1995년까지 분리막 시스템 시장의 규모를 1995년도에 총 \$4.6 Billion 정도로 될 것이라는 전망을 하고 있으며 분야별 규모를 Fig. 5에 나타내었다[21, 22].

2. 세라믹 분리막의 실용화

2.1. 식품공정

2.1.1. 맥주 주정공정

세라믹 분리막을 이용한 맥주 주정공정에서는 숙성공정중의 CCT(Cold Conditioning Tank)에서의 맥

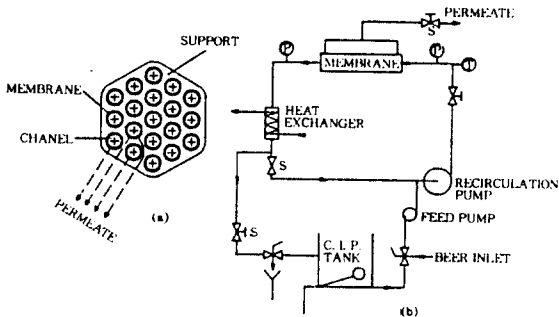


Fig. 6. (a) Used ceramic membrane in Beer filtration process.
(b) Schematic diagram of Beer filtration process using UF ceramic membrane.

주의 여과와 하부에 쌓이는 Extract의 회수에 대한 두 공정에 큰 관심을 가지고 있다.

전통적으로 CCT로부터 숙성된 맥주의 상층부는 규조토를 이용하여 여과를 하였다. 하지만 비용, 건강 그리고 안전한 면에서 세라믹 분리막으로 대체하는 추세로 가고 있다.

따라서, Multichannel 형태의 분리막을 사용하여, CCT내의 숙성된 맥주의 정제와 Extract의 회수를 위해서 고형성분의 20%까지 농축시키는 공정의 개략적인 도면을 Fig. 6에 나타내었다[23-26].

2. 1. 2. Egg White 농축공정

Egg White내의 Glucose의 제거공정으로서, 기존에는 발효공정과 효소의 가수분해공정이 필요하였다. Glucose는 Egg White의 저장 안전성에 유해하며, 공정중에 갈색염료를 형성하므로 제과, 제빵 공정에 불필요한 성분이므로 제거가 필요하다. 따라서 기존의 방법과는 달리 높은 온도에서도 운전이 가능한 세라믹 분리막 시스템을 이용한 Fig. 7과 같은 간단한 공정을 거쳐 이루어지고 있다. 실제 공정모습은 Fig. 8과 같다[19].

2. 2. 유가공 공정(치즈 제조공정)

종전에 사용하던 방법, long-hold heating & cooking 공정과는 달리 UF 분리막을 이용하여 치즈를 만드는 것이 여러 가지 장점이 있다는 것을 알고, 유럽에서는 1970년대 말부터 시작을 하였다. 현재는 세라믹 분리막의 장점을 살려 대체함으로써 다음과 같은 잇점을 가져오게 되었다.

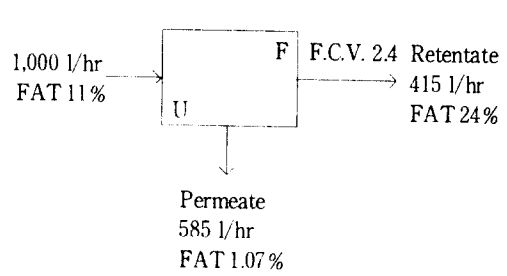


Fig. 7. Schematic diagram of concentration process of Egg White.

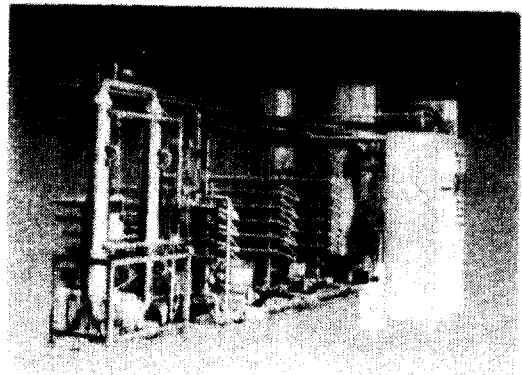


Fig. 8. Photograph of Egg White concentration process.

- * 치즈생산 효율의 증가
- * 종래의 방법에 비해 많은 에너지 절감
- * 첨가되는 효소의 양의 감소
- * Whey의 처리로 인한 환경적 문제 해소
- * 제조면적의 축소로 인한 생산량의 증가

UF 세라믹 분리막을 이용한 Cream치즈와 Camembert 치즈 제조공정을 Fig. 9, Fig. 10에 나타내었고, 실제공정은 Fig. 11과 같다[18-19].

2. 3. 수용성 오일팩액 공정

오일팩수는 처리 않고 그대로 방류하게 되면, 도시 하수처리장의 생물학적 처리단계에서 큰 문제점을 일으키게 된다. 오일팩수는 크게 화학적 특성에 따라 Free floating 오일과 수용성 에멀전 오일팩수로 나눌 수 있으며, 그 처리방법도 다르다. Free floating 오일은 Skimmer와 같은 기계적 분리방법에 의해 쉽게 제거될 수 있으나, 에멀전 상태의 오일팩수는 응집 등의 공정에 의해 에멀전을 파괴시킨

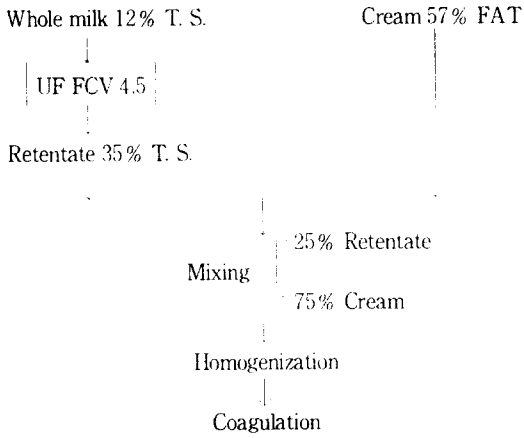


Fig. 9. Schematic diagram of Cream Cheese making process.

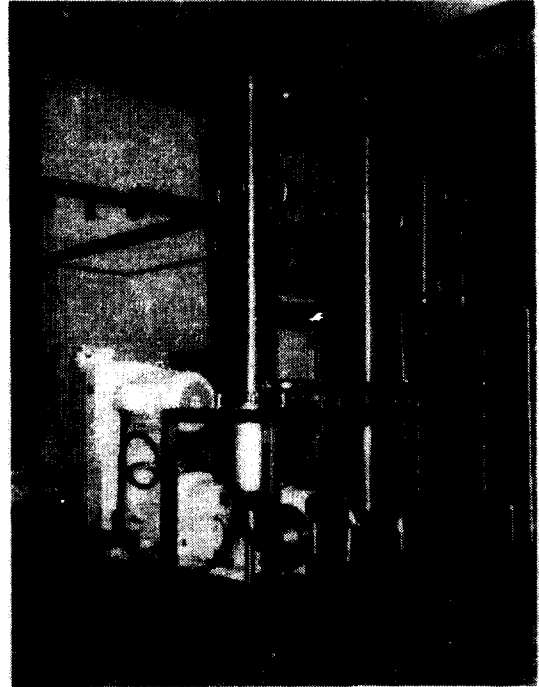


Fig. 11. Photograph of cheese making process.

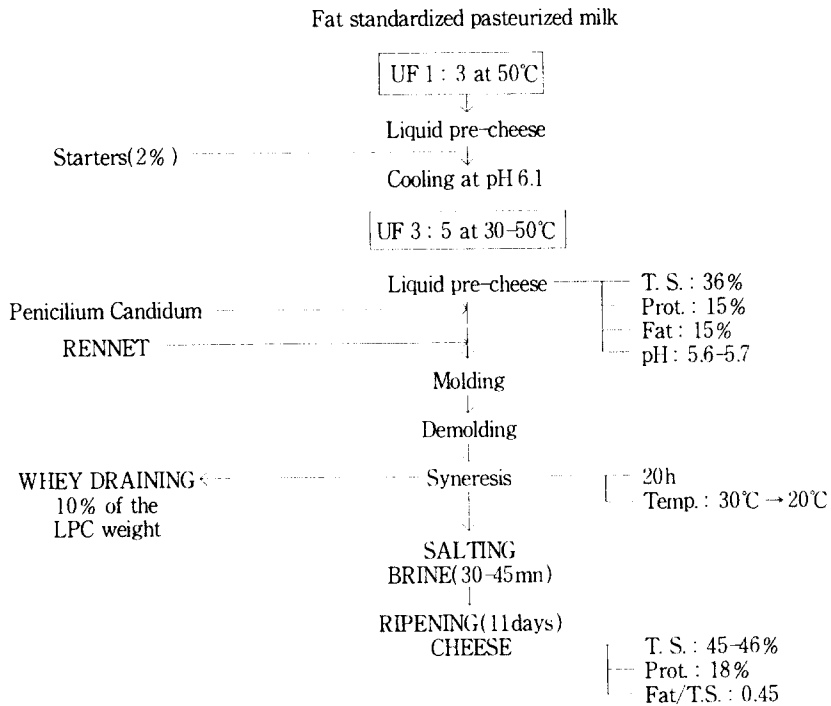


Fig. 10. Schematic diagram of Camembert Cheese making process.

후, 공기부상법과 같은 분리공정에 의해서 제거하는 것이 일반적인 처리공정으로 알려져 있다. 그러나 이러한 처리방법은 공정이 복잡하고, 다량의 슬러지를 발생시키며, 제거 효율이 좋지 않아서 환경 방류 기준에 부적합하고 폐오일의 회수가 불가능하다. 따라서 UF 세라믹 분리막의 공정을 도입하여, 다음과 같은 사항을 충족시킬 수 있다.

- * 설치 및 운전비용의 감소
- * 응집을 위한 화학물질의 불필요성
- * 오일폐수의 슬러지 감소

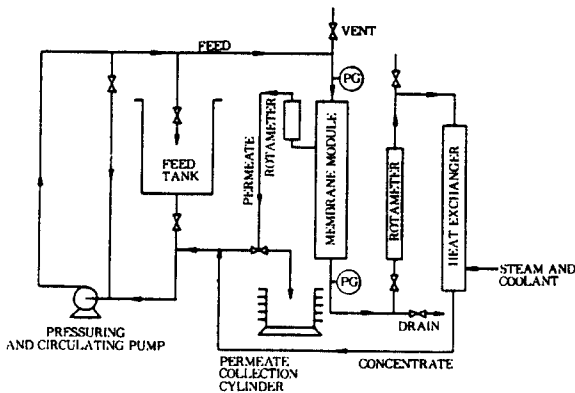


Fig. 12. Schematic diagram of oily wastewater treatment using UF ceramic membrane.

* 여과수의 재사용

이 공정은 항상 Free oil을 제거할 수 있는 Skimmer의 설치가 필요하고, 고형물질의 제거를 위해 Prefilter를 세라믹 분리막 전단에 설치해야 한다.

이러한 공정을 위한 시스템의 계략적 설계는 Fig. 12에 나타내었다.

UF 세라믹 분리막 시스템은 폐수내의 Emulsified oil을 30% 이상을 농축시킬 수 있으며, 여과수는 재이용 및 방류할 수 있다[27-30].

2. 4. Indigo 염료의 회수공정

염료폐수로부터 Indigo염료를 회수하는 공정이다. Indigo염료는 청바지를 만드는 무명천의 생산에 절대적으로 필요한 물질로서, UF시스템 공정은 낮은 분자량을 가지고 있다. 그러나 산화된 Indigo는 UF분리막으로 분리해 낼 수 있다. 따라서 세라믹 분리막 시스템을 이용하여 Indigo 염료폐수의 처리를 계속함으로써, Indigo 염료를 회수하여 재사용할 수 있게 된다. Indigo 염료의 가격이 비싸기 때문에, 회수하여 재사용하는 것은 큰 가치가 있는 공정이다. 또한 환경 슬러지의 양을 감소시킴으로서 환경적 측면에서도 매우 유리하다. 그 공정도는 Fig. 13, 실제공정은 Fig. 14와 같다[19].

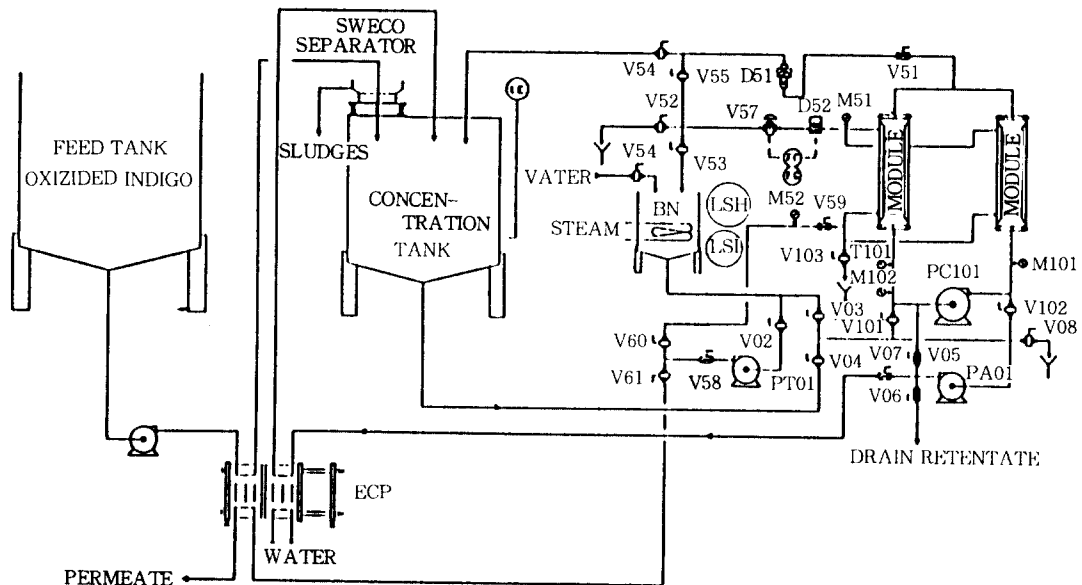


Fig. 13. Schematic diagram of Indigo dye reusing process using UF ceramic membrane.

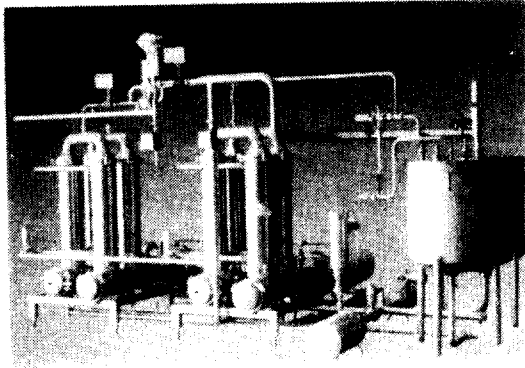


Fig. 14. Photograph of Indigo dye reusing process.

3. 결 론

현재, 세라믹 분리막 시스템은 고유의 특성을 바탕으로 여러 산업 공정에 응용되고 있다. 그러나, 다른 분리기술과 마찬가지로 세라믹 분리막도 아직 많은 개발이 절실히 요구되고 있으며, 그중에서 다음과 같은 사항들을 고려해야 할 것이라고 생각한다.

1) 세공크기의 균일성, 세공크기의 조절 가능성, 더욱 작은 세공크기도 만들 수 있는 제작성 등이 가능한 세라믹 분리막의 개발은 전체적인 공정의 질을 향상시킬 수 있다.

2) 실질적인 분리층을 만드는 Sol-Gel법과 같은 기술의 발전은 세라믹 분리막의 수행능력을 크게 향상시킬 뿐 아니라, 세라믹 분리막의 비용을 절감할 수 있을 것이다.

3) 분리막의 분리효율을 높이고, 사용자가 쉽게 모듈로부터 분리막을 분리할 수 있는 용기의 개발도 함께 이루어져야 한다.

4) 세라믹 분리막 시스템의 가격과 낮은 운전비용은 경제적인 면에서 사용자들에게는 큰 호소력을 주게 될 것이다. 하지만 분리막 시스템 자체의 강도의 증가, 간편한 공정, 그리고 조작이 간단하고 쉬운 공정의 개발에도 큰 역점을 두어야 할 것이다.

5) 세라믹 분리막공정을 반응기와 결합시켜 시스템화하는 연구가 보다 폭넓게 수행되어야 하며, 아직 응용이 이루어지지 않은 분야에 대한 지속적인 노력이 이루어져야 한다고 생각한다.

참고 문헌

1. L. Angelo, Salamon and Tames S. R., *Ceramic Bulletin*, **58**, (1979).
2. A. D. Tikhonov and A.F. Krivoshchepov, *Colloid J. USSR*, **41**, 383(1979).
3. A. P. Tikhonov, *J. Appl. Chem. USSR*, **48**, 1467 (1975).
4. S. R. James, "Introduction to the principles of ceramic processing", John Wiley & Sons, Inc., NY(1986).
5. Ceramic Membrane Catalogue, Dong Su Ind. Co., LTD.(1990).
6. T. Finnigan, R. Shackleton & P. Skudder, *Filt. & Sep.*, 198(1989).
7. J. Gillot, R. Soria and D. Gercera, *ICIM*, 379 (1989).
8. J. Charpin et al., "Inorganic membranes : Preparation, Characterization, Specific Application", Edited by P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, 2211(1987).
9. Y. Shimizu et al., "Characterization of pore geometry of alumina membranes", *J. JPN. Ceram. Soc.*, **96**, 556(1988).
10. A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, *J. of Membrane Sci.*, **39**, 203(1988).
11. A. Larbot, J. P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, "Microporous layers from sol-gel technique", Edited by C.J. Brinker et al., MRS, 659(1986).
12. Sang-Hoon and Young-Min Choi, *J. of Korea Ceram. Soc.*, **29**, 107(1992).
13. V. Merin and G. Daufin, *ICIM*, 273(1989).
14. G. Cueille and M. Ferreira, *ICIM*, 304(1989).
15. S. Sourirajan and T. Matsuura, "Reverse Osmosis/Ultrafiltration Process Principles", National research Council, Canada(1985).
16. Ceramic membrane Catalogue, T. I. A. Co., France(1990).
17. T. Gun and P. E. Wahlgren, *ICIM*, 291(1989).
18. Mohr, Engelgau, Leeper and Charboneau, "Membrane Applications and Research in Food Processing", Noyes Data Co.(1989).
19. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", Tec-

- hnomonic Publishing Company, NY(1986).
20. J. Guibaud, *ICIM*, 345(1989).
 21. K. K. Chan and A.M. Brownstein, *Ceramic Bulletin*, **70**, 706(1991).
 22. K. K. Chan and A.M. Brownstein, *Ceramic Bulletin*, **70**, 1151(1991).
 23. W. F. Weber and W. Brown, *Chem. Eng. Prog.*, **82**, 23(1986).
 24. M. S. Le, *J. of Chem. Tech. Biotechnol.*, **37**, 59 (1987).
 25. R. Jr. Reed, *J. of Inst. Brew.*, 413(1986).
 26. T. Finnigan, R. Shackleton and P. Skudder, *Filt. & Sep.*, 198(1989).
 27. P. A. Bailey, *Filt. & Sep.*, 53(1977).
 28. G. Dhawan, *Proceedings of 25th Ind. Waste Conference*, Ontario, 276(1978).
 29. I. K. Bansal, *The Proceedings of the 3rd national Conference on Complete Water Reuse*, June, 27 (1976).
 30. I. K. Bansal, *AIChE Symp. Ser.*, **71**, 3(1975).