

알루미나 한외여과막의 제조에 관한 연구(2)

유재근 · 이응삼

한양대학교 무기재료공학과

(1993년 10월 29일 접수)

A Study on Preparation of Alumina Membranes(2)

Jae Keun You and Eung Sang Lee

Dept. of Inorg. Mat. Eng. Hanyang University

(Received October 29, 1993)

요 약

α - Al_2O_3 분말을 가지고 두가지 종류의 담체를 제작하여 담체의 최적 제조 조건을 제시하였다. Aluminum isopropoxide를 이용한 sol-gel 방법으로 coating용 sol 용액을 합성하였고 이를 침지시간에 따라 여과막의 두께를 조절하여 담체에 coating 후 열처리하였다. 이렇게 제작된 알루미나 한외여과막에 대한 액체 및 기체 투과실험을 실시하여 flux 및 투과율을 측정하였으며, 이를 제시된 모델과 비교 검토함으로써 여과막내의 미세균열과 결함이 없는 양호한 coating이 이루어졌음을 확인하였다.

ABSTRACT

Two types of supports were made using α - Al_2O_3 powder and optimum conditions to prepare for supports were provided. Sol solution for coating was synthesized by sol-gel method with aluminum isopropoxide. Supports were coated and heat-treated, where the thickness of coating layer was controlled by dipping time. Flux and permeability of alumina membrane were measured by liquid and gas filtration apparatus and these were compared with the provided model. It was confirmed that the coating was done very well without micro-crack and defect.

1. 서 론

역삼투압(reverse osmosis), ultrafiltration, microfiltration같은 여러 여과분리막 공정의 다양함이 산업계에서 많은 관심이 모아지고 있다. 이러한 여과분리공정은 공정의 단순함(simplicity)과 더불어 분리의 gentle한 성질에 의하여 인기를 누리고 있으며 일반적으로 적은 에너지와 적은 자본과 비용으로도 운용할 수 있는 잇점을 지니고 있다. 지금까지의 여과막에 대한 대부분의 연구는 유기물 여과막에 대한 연구가 주류였으나 근래에 와서 세라믹 여과막의 여러가지 장점 즉 고온 안정성, 높은 기계적 강도, 높은 내화학적 특성 및 오랜 수명성에 의하여 이 분야의 연구 또한 활발히 진행되고 있다¹⁻³⁾.

세라믹 여과막의 제조방법에는 여러가지 방법이 있으나⁴⁻⁶⁾ sol-gel 방법에 의한 복합여과막의 제조는 여과막

층의 제어가 정밀하고 좁은 기공분포와 원하는 기공크기로의 형상제어가 가능하다는 잇점으로 인하여 다각도의 연구가 진행되고 있다^{7,8)}. 그러나 제조공정중 건조 및 열처리 과정에서의 미세 균열 발생으로 인한 여과막 형성의 재현성이 문제로 제시되기도 한다. 또한 여과막 형성후의 액체 및 기체 분리응용에 있어서 막을 통한 매체의 이동은 여러가지 model이 제시되어 있고⁹⁻¹¹⁾ 보통 액체 및 기체 투과량에 있어서 여과막내에서의 매체의 이동은 여과막층과 담체의 미세구조에 민감하게 좌우되기 때문에 높은 분리효율과 투과율의 측정을 위해서는 미세구조적인 해석과 이의 제어가 선행되어야함은 두말할 나위도 없다.

전편의 보고에서는¹²⁾ 최적의 복합 여과막 제조용 sol을 aluminum isopropoxide를 이용하여 합성하였고 이를 두가지 형태의 α - Al_2O_3 담체에 dip coating 방법에 의하여

재현성 있는 coating을 실시하고 열처리를 행하여 2 μm에서 6 μm까지의 여과막층 형성에 대하여 발표한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 이렇게 형성된 복합 여과막층의 액체 flux 및 기체 투과율 측정을 실시하고, 제시된 model과 비교 검토함으로써 투과율의 압력의존성 및 여과막층내의 균열 및 결함여부를 검토하여 실제 산업체에서의 여과막 응용에 대한 자료를 제시하고자 한다.

2. 복합여과막내에서의 투과모델

2.1. 액체투과모델

여과막에 있어서의 액체투과모델은 다공성 여과막의 미세구조와 flux와의 관계를 나타내어 주는 Kozeny-Carman식에 의해서 설명할 수가 있다^{9,13}. 두께가 L이고 반경이 r인 cylinder를 통하여 laminary flow를 나타내는 Poiseuille식은 cylinder의 횡단면적(A)과 단위시간당의 volume flux($\Delta V/\Delta t$)로써 아래식과 같이 표현된다.

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{1}{A} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta L}$$

여기에서 ΔP 는 가해지는 압력이 되고 η 는 사용액체의 점도이다.

위의 식으로부터 다공성 여과막을 통한 laminary flow를 나타내는 Kozeny-Carman식을 유도할 수가 있다.

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{1}{A} = \frac{\Delta P \epsilon^3}{k_o k_t L \eta S_v^2 (1-\epsilon)^2}$$

이 식에서 A는 사용액체와 접하는 다공체의 외부 표면적값이며 L은 다공체의 두께이다. 이 식은 Poiseuille식이기 때문에 여과막에 가해주는 압력에 따라서 volume flux가 선형적으로 변화됨을 알 수가 있고 기공율(ϵ)과 비다공체의 단위부피당 다공체의 내부 표면적값(S_v)이 제시되면 전체 투과율 측정에 의하여 기공의 shape factor k_o 와 tortuosity k_t 의 product인 Kozeny-Carman constant $K(k_o \cdot k_t)$ 값을 계산할 수가 있게 된다. Kozeny-Carman constant K는 100 nm 이하의 미세 기공을 갖는 여과막에서는 일반적으로 높은 K값을 지니며, 0.1 μm~1 μm의 기공크기 범위의 microfiltration과 4 nm~100 nm의 기공크기 범위의 ultrafiltration에서의 기공을 통해 흐르는 permeation flow가 laminary flow에 의한 것이라고 알려져 왔고, 이같은 방법을 통하여 Leenaars 등은 γ -alumina 여과막에서의 K값이 5.0에 근접하다는 것을 보고한바 있다^{8,13}.

2.2. 기체투과모델

복합 여과막에 압력을 가하면 기체 투과공정은 여러 가지 mechanism이 복합적으로 발생하게 되며, 이때의 투과공정은 사용한 기체의 종류, 담체와 여과막의 미세구조와 형상 및 투과율 측정방법에 따라 각기 다르게 나타난다. 일반적으로 단일 불활성 기체의 homogeneous 여과막에서의 이동은 Burggraaf 등이 제시한 기체투과 모델에 의해 설명될 수 있다⁹⁻¹¹. 이때의 총 투과율 F_o [mol/m²·sec·pa]는 $F_o = F_{ok} + F_{op}P$ 로 표현된다. 여기에서 F_{ok} 는 Knudsen flow에 의한 값으로

$$F_{ok} = \frac{2\epsilon \mu_k r V}{3RTL}$$

$$V = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

으로 표현되고, F_{op} 는 Poiseuille식에 의한 viscous flow에 의한 값으로

$$F_{op} = \frac{\epsilon \mu_p r^2}{8\eta RTL}$$

ϵ : porosity

μ_k, μ_p : shape factor

R: gas constant

T: temperature

η : viscosity of gas

V: average molecular velocity

M: molecular mass of gas

r: modal pore radius of the medium

L: thickness of the porous medium

P: mean pressure

으로 표현된다. 이 두 값의 지배인자는 평균기공크기에 대한 기체 분자의 평균자유경로값의 비 즉 Knudsen number(K_n)에 의해 결정되게 된다¹⁰.

$$K_n = \frac{\lambda}{r}$$

(λ : mean free path of gas, r: pore radius)

따라서 여과막의 평균기공반경보다 기체의 평균자유경로가 크게 되면($K_n \gg 1$) Knudsen flow가 우세적으로 지배하게 되며 가해지는 압력과 무관하게 같은 투과율값을 지니고, 반대의 경우($K_n \ll 1$)에는 viscous flow에 의한 것이 지배적으로 되며, 이때의 총 투과율값은 가해지는 압력에 따라 직선적으로 변함을 알 수 있다. 그러므로

알루미나 복합여과막에서 코팅에 의해 형성된 여과막층에서 가해지는 압력의 변화에 따라 총 투과율의 변화가 없다면 이는 Knudsen flow에 의해 지배됨을 알 수 있고, 또한 여과막내에 균열과 결함이 없음을 유추할 수가 있다. 그러므로 여과막의 기체 투과율 측정을 통하여 막의 특성과 여과막 구조의 조사에 매우 중요한 방법이 되고 있다

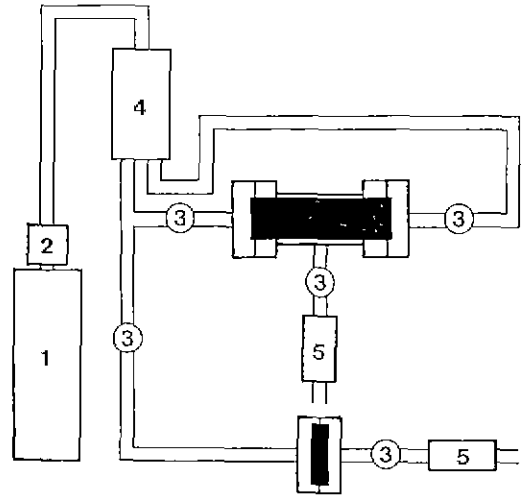
3. 실험방법

3.1. Sol-gel 방법에 의한 알루미나 복합 여과막의 제조

복합 여과막 제조를 위한 coating용 sol 용액의 합성은 aluminum isopropoxide를 가지고 alkoxide 1 mole에 대하여 증류수 100 mole과 분산제로 질산을 0.07 mole 가하여 90°C 에서 24시간 동안 가수분해시키는 조건하에서 제조하였다¹⁴⁾. 이때의 coating용 sol특성은 점도가 26.43 c p, PH 4.26, sol내의 평균입자크기 100 nm인 투명한 sol 용액을 얻었으며¹²⁾ 이 coating용 sol 용액을 두가지 형태의 담체에 dip coating 방법에 의하여 여과막을 형성 시키었다. 이때 사용된 담체의 제작은 Alcoa사(A16)의 99.5% 순도와 평균입경이 0.35 μm이면서 분말의 80% 이상이 0.2 μm~0.8 μm의 입자크기범위에 분포되는 α-Al₂O₃ 하소 분말을 가지고 두가지 형태의 담체를 제작 하였다. 우선 disc형 담체는 직경 28.6 mm의 스테인레스 금형을 사용하여 건식 가압성형 방법으로 제작하였고, tubular형 담체는 α-Al₂O₃ 분말에 증류수와 헤교제를 섞어서 만든 slurry를 이용하여 slip casting 방법에 의해 제작하였다. 이 두가지 형태의 담체를 각각 100°C ~ 1400°C 까지 100°C 간격으로 2시간 동안 열처리하고, 복합여과막 담체로써 적절한 기공율과 기공크기 분포를 지니는 열처리 조건을 결정하였다. 이렇게 각 성형 방법에 따라 제조된 최적의 두가지 형태의 disc형 및 tubular형 담체에 coating용 sol을 가지고 침지시간을 변화 시켜가면서 막의 두께를 조절하여 coating한 후 γ-Al₂O₃ 형성 온도 범위인 300°C ~ 600°C 온도 범위에서 100°C 간격으로 1시간 동안 열처리하여 최종 복합 여과막을 형성시키었다. 또한 최종 여과막 형성에 대한 두께 및 균열의 여부를 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

3.2. 액체 flux의 측정

복합 여과막에 대한 액체 flux 측정 실험을 실시하였다. 이때 사용한 액체는 증류수와 에틸알콜 두 종류이며 Fig. 1과 같은 실험장치를 통하여 chamber에 일정량의 액체



1; N₂ gas 2; Gas regulator
3; Pressure gauge 4; Chamber
5; Flowmeter

Fig. 1. Schematic diagram of membrane filtration apparatus

를 채우고 질소가스로 6×10⁵ Pa까지 가압해 주면서 permeate되는 액체의 양을 측정하여 가해지는 압력에 따른 flux양과 사용된 액체의 종류에 따른 flux양의 변화를 살펴보았다.

3.3. 기체투과율 측정

담체와 여과막에 대한 기체투과율 측정을 위하여 불활성기체인 질소가스를 역시 Fig. 1과 같은 장치를 통하여 6×10⁵ Pa까지 가압하여 permeate되는 기체의 양을 flowmeter로 측정하여 투과율 변화를 계산하였고, 또한 여과막만의 압력에 따른 투과율 변화를 조사하여 압력의존성을 검토함으로써 여과막에서의 미세균열과 결함의 유무를 유추하여 보았다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 제조방법에 따른 담체 특성

복합여과막 즉 세라믹 여과막의 제조에 있어 담체의 제조조건 및 특성은 액체 및 기체 투과율 측정에 있어서 얇은 여과막층의 제조만큼 매우 중요한 요소가 되고 있다. 담체의 고른 기공분포와 표면상태에 따라 양호한 담체의 구비조건이 되는 바 본 실험에서 사용된 담체의 특성을 살펴본 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 담체는 출발원료의 입도 및 성형방법에 의하여 담체의 기공

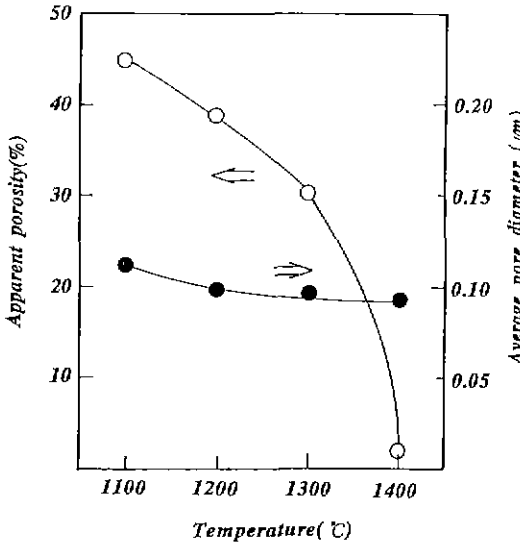


Fig. 2. Apparent porosity and average pore diameter of disc type supports with presintering temperature.

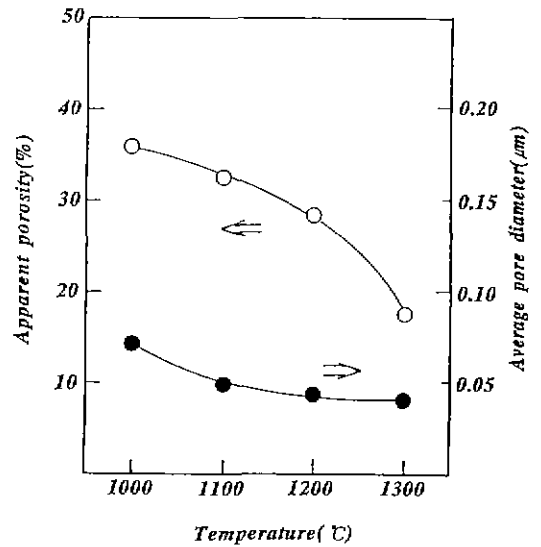


Fig. 3. Apparent porosity and average pore diameter of tubular type supports with presintering temperature.

특성에 매우 중요한 요인으로 영향을 미치어 열처리후의 평균기공크기와 기공율을 결정하게 된다. 출발원료의 입도가 1.4 μm, 3 μm인 알루미나 분말을 1300°C ~ 1600°C 까지의 범위에서 소성하였을 때 평균 기공율 24%~40%와 평균기공크기 0.98 μm~0.4 μm까지의 범위를 나타낸다고 보고되고 있다¹⁵⁾. 본 연구에서 사용된 α-Al₂O₃ 분말은 출발원료 평균입경이 0.35 μm로써 disc 담체에서는 평균기공크기가 0.1 μm로 나타났으며 예비소결온도가 증가됨에 따라서 점차 기공의 크기가 감소함을 보여주고, Fig. 3의 slip casting으로 제조한 tubular형의 담체는 가압 성형으로 제조된 disc형태의 담체에 비하여 같은 열처리 온도에서도 더 작은 기공크기인 0.05 μm를 나타내고 있다. 이는 slp의 제조 과정에서 24시간 ball milling을 통하여 α-Al₂O₃ 입자의 입도분포가 좁게 분포되고 casting과정에서 충분한 입자 충전으로 인하여 열처리후 전식가압 성형 시편보다 더 치밀해짐을 알 수 있다. 즉 한의여과막 제조시 적절한 담체의 최적조건으로써의 평균 기공율과 평균기공크기의 변화를 관찰하였을 때 disc형 담체에서는 1200°C 열처리 담체와 tubular형 담체에서는 1100°C 열처리 담체가 적합함을 알 수 있었다.

따라서 담체의 제작에 있어 출발 원료의 평균입자 크기에 따라 기공율과 기공크기가 매우 중요하게 작용되고 성형방법에 있어서도 매우 긴밀한 관계를 지니고

있다. 그러므로 원하는 기공크기와 기공율을 얻기 위해서는 출발원료의 입도 및 성형방법을 신중히 고려해야만 한다.

4.2. 복합여과막의 coating 특성

Sol-gel 방법에 의한 복합여과막의 제조에 있어 coating용 sol의 특성은 coating의 재현성에 있어 여러가지 요인에 의해 영향을 받고 있지만, 그 중에서도 sol의 점도 특성에 의해 coating의 재현성 여부가 결정된다고 생각된다. 일반적으로 coating용 sol의 점도가 100 c.p.를 넘게 되면 coating층의 두께가 일정치 않아 균일한 여과막층을 얻기 어렵고 10 c.p. 이하의 점도에서는 sol입자가 모두 담체에 흡수되어 coating이 어렵게 된다. 본 실험에서 합성된 sol은 점도가 26.43 c.p. 정도의 값을 지니고 있어 침지 시간에 따라 약 2 μm에서 6 μm까지의 두께 조절이 가능하였으며, 전자 현미경으로 coating층을 관찰하여 보았을 때 양호한 coating이 이루어지고 있음을 확인하였다. Fig. 4는 tubular형 담체에 침지시간에 따라 두께를 조절해 가면서 coating을 실시하고 500°C에서 1시간 열처리하였을 때의 coating층 두께의 변화를 주사 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 침지시간을 3초에서 10초까지 변화시켰을 때 약 2 μm~6 μm까지 균일한 두께의 여과막 층이 형성되었음을 보여주고 있고, 또한 열처리후의 여과막층만의 미세기공의 크기는 전편에서의

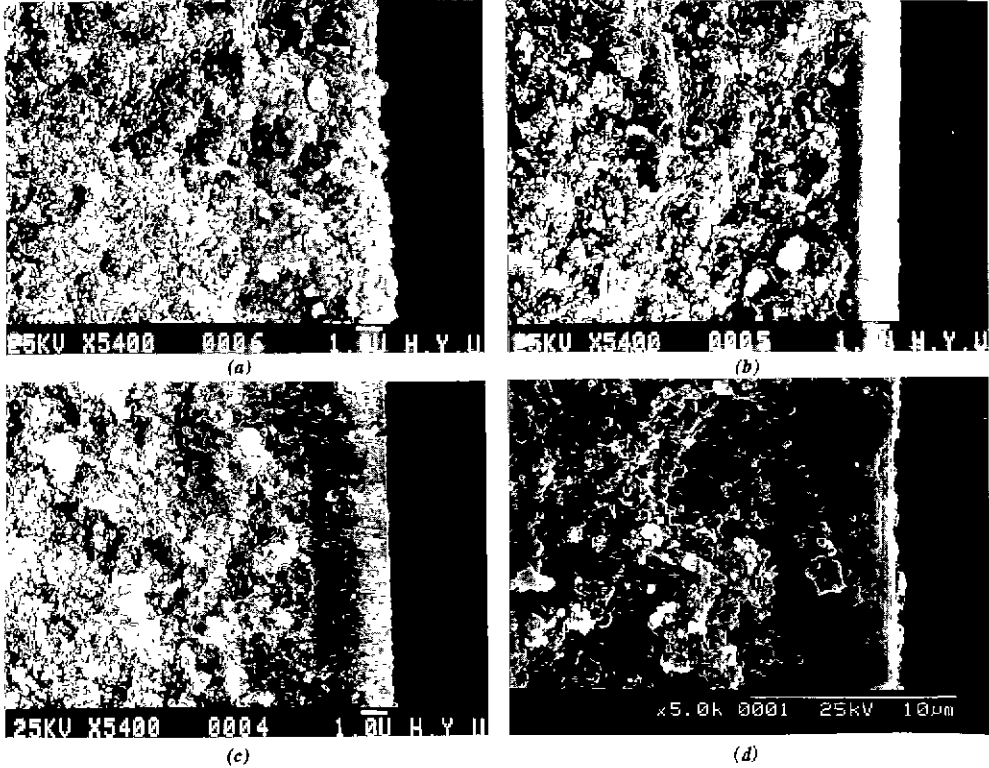


Fig. 4. Microstructure of coating layer of the tubular type membrane with various dipping times (a) no coating (b) 3 sec (c) 5 sec (d) 10 sec.

보고¹²⁾에서의와 같이 약 4.6 nm의 평균기공크기를 지닌 unsupported membrane의 BET 측정에 의해 알 수 있었다.

4.3. 복합여과막의 액체 flux 측정

사용되는 투과액체의 분자크기보다 더 큰 기공을 갖는 담체에 있어서 액체 flux는 laminary flow를 나타내어 단위면적당, 단위시간당의 총 flux는 가해지는 압력에 따라 선형적으로 증가하게 된다. 즉 하나의 기공을 cylinder 형태로 보았을 때 두께가 L이고 기공반경이 r인 담체의 액체 flux는 Poiseuille식에 담체의 기공반경의 제곱에 비례하고 사용된 액체의 점도와 담체의 두께에 반비례하는 관계를 나타내주고 있다. Fig. 5와 Fig. 6은 증류수와 에틸알콜을 사용하여 각각 여과막층을 형성시키기 이전의 disc형 담체와 tubular형 담체의 flux 변화와 3 µm 두께의 여과막을 형성시키고 500°C에서 1시간 열처리한 후의 flux의 변화를 살펴본 그림이다 모두 가해지는 압력이 증가함에 따라 laminary flow를 나타내

면서 선형적으로 flux가 증가되고 있다. 또한 담체의 평균기공크기가 큰 disc형 복합여과막이 tubular형 복합여과막보다 flux의 변화가 가해지는 압력에 따라 직선의 기울기가 더욱 커짐을 나타내고, 사용 액체의 종류에 따른 flux의 변화율 보면 증류수의 flux가 에틸알콜의 flux보다 더 큰 값을 지니게 된다. 이는 물 분자와 에틸알콜의 분자 크기가 각각 2.641 Å와 4.543 Å의 크기로 여과막 형성 이후의 여과막층의 평균기공크기인 45.9 Å보다 훨씬 작기 때문에 분자량 크기에 따른 flux의 변화는 아니며, 각 액체들의 상온에서의 물의 점도(1.005 c.p)와 알콜의 점도(1.20 c.p.)의 차이에 의해 flux의 변화가 일어남을 알 수 있었다.

4.4. 복합여과막의 기체투과율 측정

단일 불활성 기체의 복합 여과막의 투과 특성은 극미세 기공을 통한 기체의 자유 분자 이동인 Kundsens flow와 큰 기공을 통한 Poiseuille식에 의한 viscous flow로 나뉘고 있으며, 이러한 기체의 이동은 앞절에서도 언급한

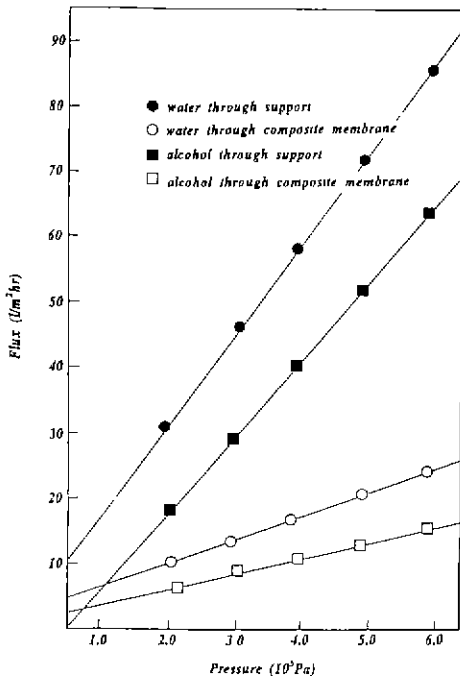


Fig. 5. Fluxes for distilled water and alcohol of the disc type membranes (3 μ m coating layer).

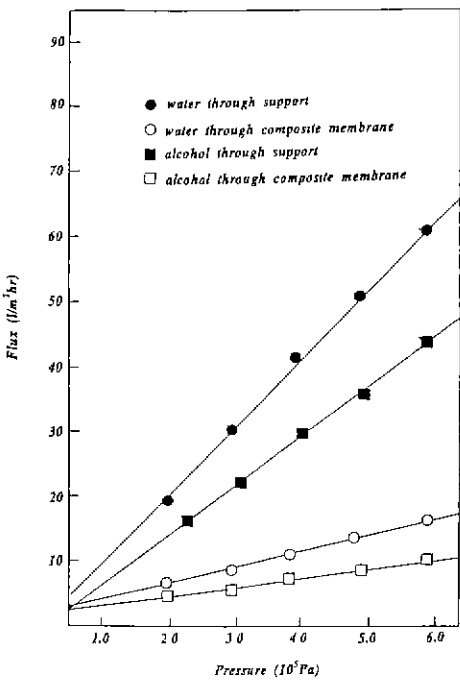


Fig. 6. Fluxes for distilled water and alcohol of the tubular type membranes (3 μ m coating layer).

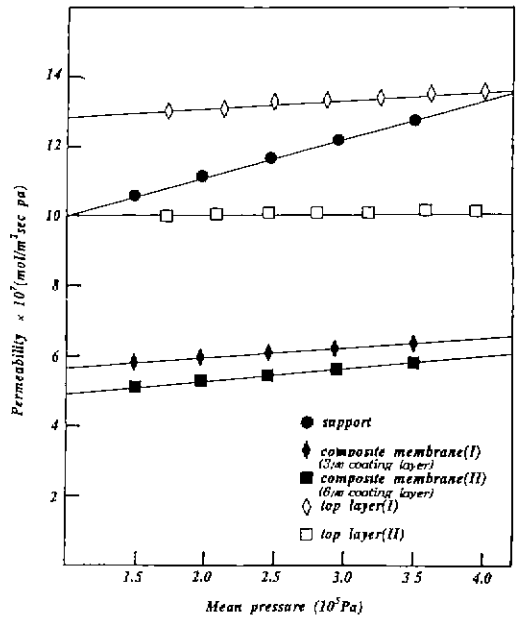


Fig. 7. Nitrogen permeability of disc type membranes.

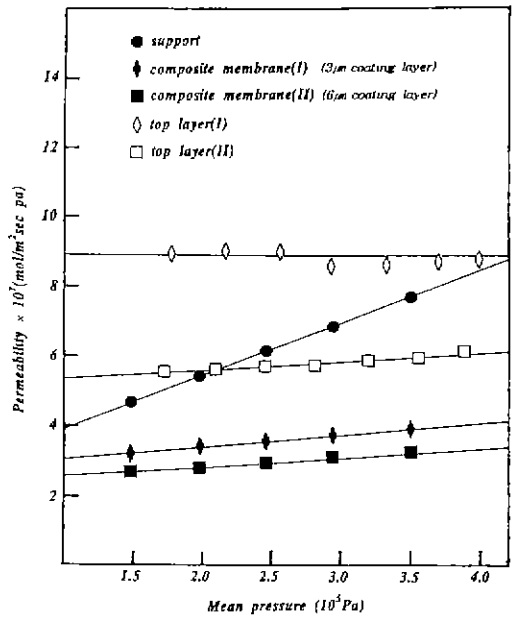


Fig. 8. Nitrogen permeability of tubular type membranes.

바치럼 Burggraaf가 제시한 model¹⁰⁾에 의해 잘 설명되어지고 있다. 즉 총 기체 투과율값이 가해진 압력에 따라 변하지 않고 있다면 이는 Knudsen flow만이 지배적으로 작용되고 있으며, 이때의 여과막은 기체의 평균자유 경

Table 1. Comparison of the Values of α and β for Two Types of α -Al₂O₃ Support

	Disc Type Support		Tubular Type Support	
	α (mol/m ² ·s·pa)	β (mol/m ² ·s·Pa ²)	α (mol/m ² ·s·pa)	β (mol/m ² ·s·Pa ²)
Experimented	8.93×10^{-7}	1.11×10^{-12}	2.42×10^{-7}	1.49×10^{-12}
Calculated	9.09×10^{-7}	1.09×10^{-12}	2.80×10^{-7}	1.67×10^{-12}

로보다 작은 미세기공만이 분포되어 있음을 시사해 준다. 따라서 여과막 층에는 평균기공크기보다 큰 어떠한 미세균열과 균열도 존재하지 않고 있음을 유추해 낼 수가 있다. Fig. 7과 Fig. 8에 각각 disc형 복합여과막과 tubular형 복합 여과막의 질소가스 투과율의 변화를 나타내었다. 우선 가해주는 평균압력의 함수로서 담체만의 투과율을 측정하고 이때의 Knudsen flow(F_{0k})와 viscous flow(F_{0p})의 상수인 α , β 값을 각각 결정하기 위해 외삽법에 의한 절편값인 α 와 기울기 값인 β 를 산출해 낸 결과 각각 Table 1에서처럼 이론식에 의해 산출해 낸 α , β 값과 비교했을 때 tube형에서는 88%, disc형에서는 98%의 값에 이르고 있었다.

이러한 담체에 3 μ m 두께의 여과막(composite membrane(I))과 6 μ m 두께의 여과막(composite membrane(II))을 형성시키고 투과율 측정을 실시한 결과 disc형에서는 40~50%의 투과율 감소와 tubular형에서는 10~15%의 투과율 감소를 나타내었다. 또한 여과막만의 압력에 따른 투과율 변화를 알아보기 위해서 담체와 여과막 사이의 제면 압력값(P_m)을 문헌⁴⁾에 의한 계산식으로부터 구하여 여과막만의 투과율 변화를 살펴본 결과 그림의 top layer (I), top layer(II)에서 나타낸 바처럼 압력에 거의 무관한 일정한 값을 나타내주고 있다. 따라서 coating에 의해 형성된 얇은 여과막층은 미세균열과 결함이 존재하지 않고 양호한 coating층을 형성하고 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

이상의 실험을 통해서 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 담체의 성형 방법에 따라 기공율과 기공크기를 변화시킬 수 있었으며 slip casting에 의한 방법은 가압성형 방법보다 100°C 낮은 예비소결 온도에서 최적조건을 찾을 수 있었다.

2. Aluminum isopropoxide를 이용한 sol-gel method에서 coating에 적합한 sol 제조조건 및 특성을 제시하였다.

3. 액체 flux 측정 실험을 통하여 본 실험에서 사용된

액체들의 flux 차이는 사용액체의 점도에 의하여 영향 받음을 관찰 하였다

4. 질소가스 투과율에 대한 압력의존성을 검토함으로써 균열 및 결함이 없고 재현성있는 여과막의 형성을 확인하였으며, 이때의 투과율값은 이론계산값에 대하여 tubular type membrane에서는 88%, disc type membrane에서는 98% 이상의 값을 얻었다.

REFERENCES

- R.L. Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **39**, 195 (1988).
- H.K. Lonsdale, "The Growth of Membrane Technology," *J. Membrane Sci.*, **10**, 81 (1985)
- H.P. Hsieh, "Inorganic Membranes," *AIChE Symp. Ser.*, **84**(261), (1988).
- Yue-sheng Lin and Anthonie J. Burggraaf, "Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 219-224 (1991).
- Andre Larbot, Jean-paul Fabre, "New Inorganic Ultrafiltration Membranes: Titania and Zirconia Membrane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 257-261 (1989).
- SW. Nam and G.R. Gavalas, "Stability of H₂-Permeable SiO₂ Films Formed by Chemical Vapor Deposition," *AIChE Symp. Ser.*, **85**(268) (1989).
- R.J.R. Uhlhorn, K. Keizer, A.J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes," *J. Mat. Sci.*, **27**, 527-537 (1992)
- A.F.M. Leenaars, K. Keizer, A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-fine Pores, Part I. Microstructural Investigation on Non-Supported Membranes," *J. Mat. Sci.*, **19**, 1077-1088 (1984)
- H.P. Hsieh, R.R. Bhavé and H.L. Fleming, "Microporous Alumina Membranes," *J. Membrane Sci.*, **39**, 221-241 (1988).
- K. Keizer, R.J.R. Uhlhorn, R.J. Vanvuren and A.J. Burggraaf, "Gas Separation Mechanisms in Microporous Modified γ -Al₂O₃ Membranes," *J. Membrane Sci.*, **39**, 285-300 (1988).
- Ramesh R. Bhavé, "Inorganic Membranes; Synthesis,

- Characteristics and Applications." 155-176 Van Nostrand Reinhold, New York (1991).
12. Jae Keun You, Eung Sang Lee, "A Study on Preparation of Alumina Membranes(1)," *J Korean Ceram. Soc.*, **30**(7), 589-597 (1993).
 13. A.F.M. Leenaars and A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-fine Pores, Part 3; The Permeability for Pure Liquids," *J. Membrane Sci.*, **24**, 245 (1985).
 14. Bulent E Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *J. Am Ceram. Soc. Bulletin*, **54**(3), (1975).
 15. Yoshihito Kondo, Yutaka Hashizuka and Kozo Yokota, "Slip Casting of Alumina Using Porous Alumina Mold," *J Ceram. Soc. Japan* **101**(8), 928-931 (1993).