

건 · 습식 방사에 의해 제조된 셀룰로오스 아세테이트 중공사 막에 대한 연구

김명환 · 이영진 · 김성철

한국과학기술원 화학공학과

(1982년 1월 14일 접수)

A Study on the Cellulose Acetate Hollow Fiber Membranes made by Dry-Wet Spinning

Myung Hwan Kim, Young Jin Lee and Sung Chul Kim

*Dep't of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science &
Technology, Seoul 131, Korea*

(Received January 14, 1982)

要約 : 건습식 방사법을 사용하여 셀룰로오스 아세테이트 용액으로부터 역삼투용 중공사막을 제조하였고 그 제조 공정에 따른 중공사막의 구조와 물성을 조사하였다. 방사 원액은 셀룰로오스 아세테이트(Eastman Kodak, E-400-25)를 아세톤과 포름아미드(60 : 40 중량비)의 혼합액에 27% 중량비로 녹여 만들었다. 방사에 사용된 스피너렛(spinnerette)은 needle-in-orifice 형으로 그 직경이 각각 0.5588mm, 0.9mm 이며 길이는 1mm로서 바깥부분에는 방사원액이 흐르고 안쪽으로는 중공을 형성하기 위한 물-포름아미드 혹은 물-아세톤의 혼합액이 흐른다. 만들어진 중공사는 비대칭형 구조로서 치밀한 표면층과 다공성층의 이중구조이며 그 크기는 외경이 450 μ m, 내경이 188 μ m 이었다. 중공사의 구조와 물성에 영향을 주는 인자로서 응고조의 온도, 공기 건조 시간, 내부 응고액의 종류와 조성, 연신의 정도, 그리고 열처리 온도에 대하여 조사하였으며 시험 압력과의 관계도 조사하였다. 5000ppm NaCl 용액을 23.5 기압으로 가압했을 때 물의 투과율 0.4gal/ft²·day, 염배제율 95%의 값을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : Hollow fiber membranes for reverse osmosis were manufactured by dry-wet spinning of cellulose acetate solution. The dope used was 27% by weight of cellulose acetate (Eastman Kodak, E-400-25) in 40 : 60 by weight of formamide/acetone mixture; the spinning was through a single hole needle-in-orifice hollow filament spinnerette. In order to coagulate the inner wall of the hollow fiber, water-formamide or water-acetone mixture was used as an internal coagulant. The effect of the coagulation bath temperature, the air-drying time, the internal coagulant composition, the annealing temperature, the stretch ratio, and the operating pressure on the hollow fiber

membrane properties were studied. The hollow fiber membranes in this study were of the asymmetric type with a structure comprised of a dense selective outer surface and a porous gelled substructure. And the fiber had outside and inside diameters of 450 and 188 μ m, respectively. At an operating pressure of 23.5 atm, the permeate flux was 0.4 gal·ft.⁻²·day⁻¹, with about 96% salt rejection, when charging with a 5000ppm NaCl solution.

1. 序 論

역삼투는 삼투압보다 더 큰 압력을 가함으로써 용매가 농도가 짙은 쪽에서 묽은 쪽으로 흐르도록 하는 것으로서 상변화없이 분리를 할 수 있어 에너지가 적게 들고 공정도 단순하다.

역삼투가 NaCl 용액의 탈염방법으로 쓰이게 된 것은 1950년대¹에 셀룰로오스 아세테이트가 염에 대하여 선택적 투과성을 가지고 있다는 사실이 밝혀지면서 부터이다. 1960년에 Loeb와 Sourirajan²은 분리층이 매우 얇아 염배제율의 변화없이 물의 투과율을 향상시킬 수 있는 비대칭형 셀룰로오스 아세테이트막을 개발하였다. 이어서 1963년 Mahon³에 의해 최초로 중공사가 역삼투에 사용되었고 1960년대末에는 Monsanto에서 비대칭형 셀룰로오스 아세테이트 중공사막을 개발하여 98%의 염배제율과 0.8—5.0gal/ft²·day의 물의 투과율을 얻어냈다.⁴

중공사막은 다른 형태의 막에 비해 단위부피당 표면적이 매우 크고 특별한 장치없이도 高壓에 견딜 수 있는 장점이 있는 반면 급속액에 부유물질이 있는 경우 막하기 쉬운 단점도 갖고 있으나 이는 前처리를 하여 막을 수 있다.

비대칭형 중공사의 제조는 주로 전습식 방사법(중공사가 응고조에서 응고되기 전에 짧은 시간동안 공기中에서 건조되는 방법)에 의하여 방사 원액은 고분자, 용매, 팽윤제의 3가지로 이루어진다. 고분자 물질의 양은 비대칭형막을 형성하기 위한 제반 조건들⁵에 따라 결정지어지는데, 방사원액은 방사時 중공사가 찌그러들지않게 충분한 점도를 가져야 하며 보통은 50°C에서 1000poise 정도가 적당하다⁶. 중공사 제조에 있어서 특히 중요한 것은 방사 다이이다. 방사 다이의 형태는 직접적으로 중공사의 형태를 좌우

하는데, 방사時에는 중공형태를 유지하기 위하여 안으로는 불활성 기체나 응고液이 방사와 동시에 주입된다^{7,8}.

막의 特性은 제조 과정에 따라서 크게 달라지며 셀룰로오스 아세테이트膜의 경우 아세틸 함량, 방사원액의 조성, 건조시간, 열처리의 온도 등이 중요한 인자가 된다.

본 연구의 目的은 비대칭형 중공사막의 제조와 그 제조 공정에 따른 중공사막의 구조와 물성을 조사하는 것이다.

2. 實 驗

2-1. 재 료

膜의 원료로서 Eastman Kodak社의 아세틸 함량 40.0%, ASTM점도 25초인 셀룰로오스 아세테이트(E-400-25)를 사용하였다. 工業用 아세톤이 용매로 사용되어졌고 팽윤제로서 日本의 [unsei Chemical社 제품인 포름아미드(1급시약)]가 사용되었다. 에폭시 수지와 젤라틴은 工業용을 사용하였으며, 역삼투 실험에 쓰인 NaCl용액은 Nakarai Chemical社의 NaCl(1급시약)과 증류수로 만들었다.

2-2. 중공사 제조

중공사를 제조하는 전체적인 공정도가 Fig. 1에 나타나 있다.

2-2-1. 방사 원액

셀룰로오스 아세테이트 292.74g과 600cc(474.9g) 아세톤, 279.4cc(316.64g) 포름아미드를 혼합조에 넣고 게이트형 교반기⁹로 하루동안 혼합한 후 질소로 혼합조에 압력을 가하여 방사 원액을 중간 저장조에 보내어 3일간 탈포를 위해

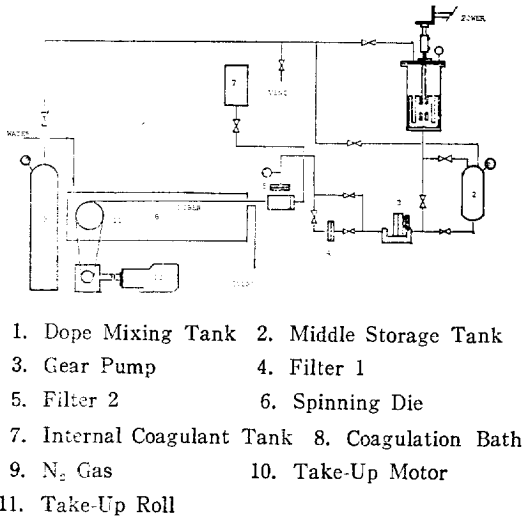


Figure 1. Process Diagram of Asymmetric Hollow Fiber Membrane Manufacturing

방치해 두었다.

2-2-2. 응고액(Coagulant)

내부 응고액으로서 물-포름아미드, 물-아세톤의 혼합액이 사용되어졌고 포름아미드는 부피비로 0~20%, 아세톤은 0~30%로 변화되었다. 외부 응고액은 순수한 물이 사용되었다. 응고조 온도는 6~30°C로 변화되었고 물은 과량으로 넘쳐흐르게 하여 외부 응고액에서의 아세톤이나 포름아미드의 양은 거의 없는 것으로 하였다.

2-2-3. 방 사

방사 다이아를 원하는 위치에 고정되면 중간 저장조는 질소에 의해 2기압으로 가압되고 방사원액은 펌을 따라 기어펌프로 가서, 이후 기어펌프로 인해 방사 다이로 밀려갔다. 방사는 실온(19.5~21.5°C)에서 행해졌고 이 때의 방사원액의 점도는 1930poise이었다. 이와 동시에 내부 응고액도 방사 다이로 보내지게 되는데 이 때의 流量은 0.048cc/min이었으며 流量은 연질의 PVC관을 눌러 조정하였다. 방사원액의 流量은 0.77cc/min이었다. 권취(take-up) 속도는 가변권취모터를 사용하여 2~8m/min로 변화시켰다. 이

와같이 하여 제조된 중공사막은 물이 가득 담겨 있는 통에 저장하여 중공사막으로부터 수분이 증발되는 것을 방지하였다.

2-3. 시 험

2-3-1. 역삼투 실험

Fig. 2에 나타나 있는 장치를 사용하였고 모든 장치는 부식을 막기 위해 SUS-304 스테인리스강을 사용하였다. 질소를 이용하여 30기압까지의 조작 압력을 얻었다. Fig. 3은 시험모듈을 자세히 나타낸 것이다. 방사되어 물에 저장되어 있는 중공사는 역삼투 실험을 위해 에폭시 수지로 중공사의 끝부분을 밀봉하여 높은 압력에서도 급송액의 유출이 없도록 하였다.^{10,11} 이 때 젖은 상태의 중공사를 에폭시수지로 밀봉하기 위해 젤

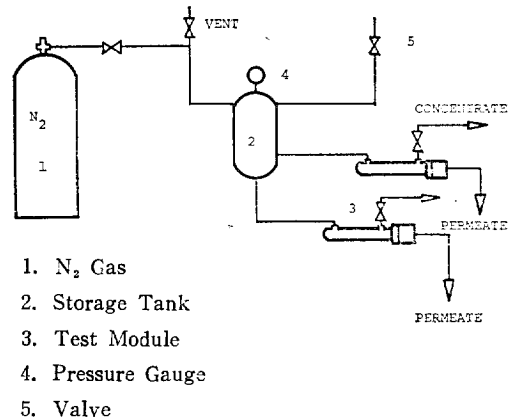


Figure 2. Apparatus of Reverse Osmosis Testing

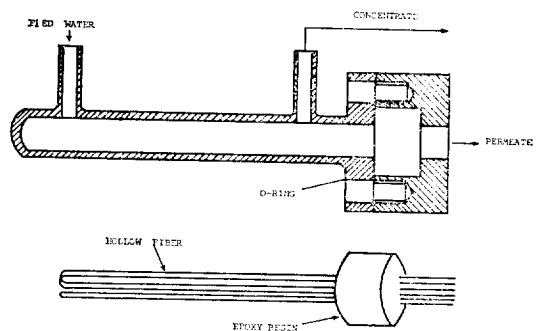


Figure 3. Test Module and the Hollow Fiber Membranes.

라틴을 이용하는 방법을 썼다.¹²

이렇게 만들어진 중공사는 온도를 65~90°C로 변화시켜가며 물중탕에서 5분간 열처리되었다. 열처리가 끝나면 시험모듈안에 넣어지고 5000 ppm NaCl 용액이 저장조에 보내졌다. 저장조가 급송액으로 찬 後 질소로 저장조의 압력을 원하는 조작압력까지 올려주었다. 이 때 시험 모듈의 밸브는 잠겨져 있어 용액의 흐름은 없었고 단지 투과수만이 시험모듈 밖으로 걸러져 나왔다. 투과수량은 5-ml 메스실린더로 20분마다 측정하였고, 투과수내의 NaCl 농도는 전기 전도도 측정기로 전도도를 측정하여 표준용액의 전도도 그 래프로부터 얻었다.

염배제율은 다음의 式을 사용하여 계산하였다.

$$\text{염배제율(\%)} = \frac{\text{급송액 농도(ppm)} - \text{투과수 농도(ppm)}}{\text{급송액 농도(ppm)}} \times 100$$

2-3-2. Morphology

일본의 Akashi社의 Mini SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하였고, 시편 준비과정은 다음과 같다. 중공사를 대기中에서 하루동안 말린 후 액체질소 속에서 부러뜨려 단면을 얻었다. 이 중공사는 1mm 길이로 잘라 단면은 금으로 진공증착하여 배율에 따라 관찰하였다.

2-3-3. 팽윤비(Swelling Ratio)

젖은 중공사를 표면의 물만 재빨리 제거한 후 저울에서 무게를 달았고 이 중공사를 실온인 진공오븐에서 4시간동안 건조하여 재빨리 저울로 무게를 측정하여 무게비로써 팽윤비를 나타냈다.

2-3-4. 인장시험

2.5cm의 길이로 잘려진 젖은 상태의 중공사를 Instron에서 cross-head 속도 2mm/min로 하여 측정하였다.

2-3-5. 외경과 내경 측정

외경은 일본의 Mitutoyo社의 Dial Thickness Gauge를 사용하여 측정하였고 내경은 전자 현미경 사진을 이용하여 중공사가 건조될 때 내경과

외경의 비는 일정하다는 가정아래 측정되었다.

3. 結果 및 考察

만들어진 중공사의 전자현미경 사진이 Fig. 4에 나타나 있다. 사진에서 볼 수 있듯이 외측은 거의 둥근 모양인데 반하여 내측은 사각형에 가까웠다. 외경은 450 μ m이었고 두께는 131 μ m로서 두께와 외경의 비가 0.29로서 문헌의 값인 1/8~1/3¹³의 범위안에 든다. 중공사막은 크게 두 층으로 구별되어지나 여기서는 치밀한 표면층, 중간의 다공성층에 내부의 응고층을 하나 더 첨가시켜 세가지 층으로 나눌 수 있겠다. 표면층에서는 전자현미경으로 15,000까지 확대하여도 細孔이 발견되지 않았다. 다공성층의 細孔의 크기는 0.1~2 μ m이었다.

3-1. 응고조 온도에 의한 영향

응고조의 온도가 6°C 및 20°C인 경우를 비교하면 온도가 올라감에 따라 응고속도가 빨라지게 되어 미처 중공사가 축소되기 前에 굳어버리므로¹⁴ Fig. 5에서 볼 수 있듯이 다공층의 細孔의 크기는 커졌고 따라서 팽윤정도도 증가하였다. 만들어진 실의 팽윤정도 및 물성을 측정하여 Table I에 요약하였다.

이 Table에서 보면 팽윤정도는 coagulation bath의 온도를 증가시킴에 따라 역시 증가하고 있으며, 이 결과는 앞의 전자현미경 관찰에서 보인 coagulation bath의 온도가 높을 때 다공층의 細孔의 크기가 크다는 결과와 일치한다. 이와 같은 결과는 표면층에도 적용된 것으로 보여지는데 실제로 염배제율이 응고조의 온도가 올라감에 따라 떨어졌고 물의 투과율은 증가하였다(Fig.6).

Table I. Coagulation Bath Temperature Effect

Coagulation Temperature °C	Swelling Ratio(wt. Wet/Dry)	Appearance	Young's Modulus dyn/cm ²	Tensile Strength dyn/cm ²
6	5.18	Transparent	1.30×10 ⁹	9.21×10 ⁷
20	5.25	Opaque	1.27	9.53
30	5.67	Opaque	1.07	10.46

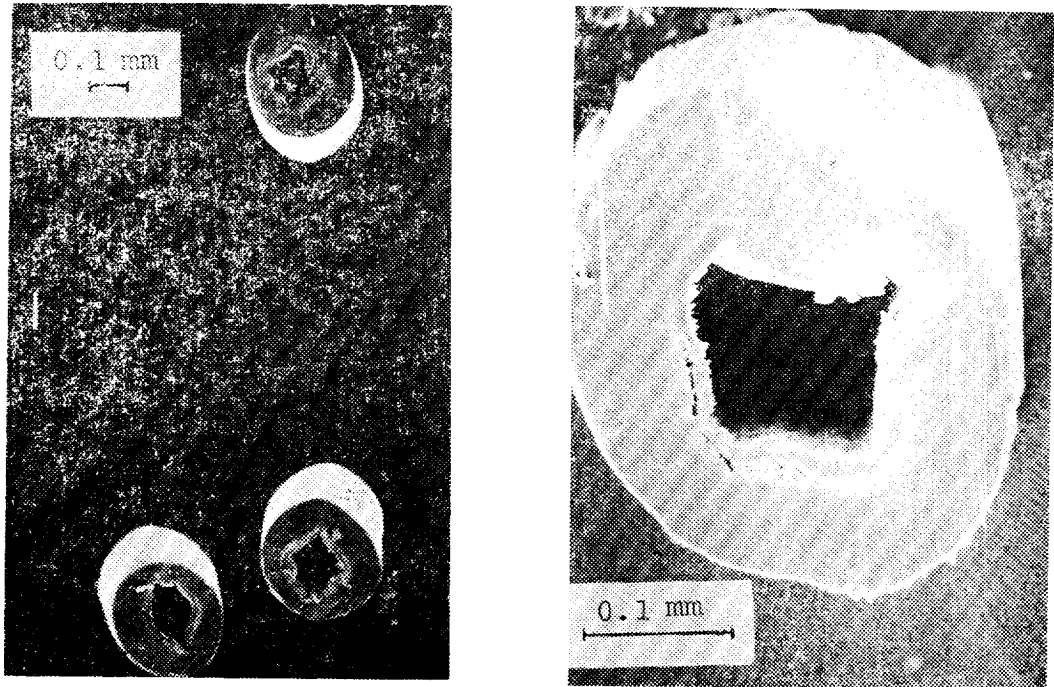


Figure 4. Scanning Electron Micrographs of Cross Sections of Cellulose Acetate Hollow Fiber Membrane (internal coagulant; 5g formamide, drying time; 3.85sec, bath temp.; 20°C, winding velocity; 3.8m/min).

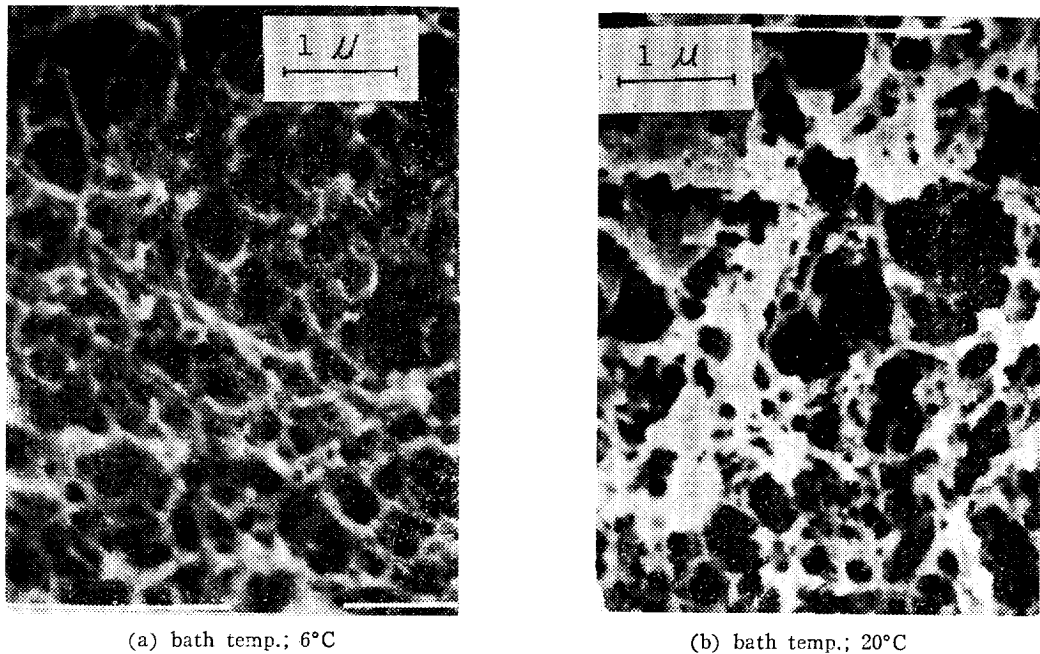


Figure 5. Scanning Electron Micrographs of Porous Layer Showing the Influence of Coagulation Bath Temperature (internal coagulant; 5% formamide, drying time; 3.85 sec, winding velocity; 3.8m/min).

응고조 온도가 6°C인 경우 투명하고 균일한 구조의 증공사가 얻어졌고 그 다공성층의 細孔 크기는 0.1~0.7 μ m이었으며 30°C에서 응고되었을 경우 불투명하였고 0.1~1.4 μ m의 細孔 크기를

보였다.

물의 투과율과 염배제율을 고려하면 90%의 염배제율을 얻기 위해서는 15°C 이하의 응고조 온도가 적당한 것으로 관찰되었다.

3-2. 공기건조시간에 의한 영향

건조시간이 증가함에 따라 치밀한 표면층은 두꺼워졌고 팽윤비는 감소하였다.

공기건조시간에 따른 표면층의 두께와 팽윤비

Table II. Air-Drying Time Effect

Drying Time sec.	Swelling Ratio wet wt./dry wt.	Thickness of Dense Layer	Max. Take-Up Vel., m/min
2.31	6.43	1.5—2.0	5.2
3.08	6.13	·	6.5
3.85	5.52	·	7.0
4.62	5.63	·	7.2
6.15	5.61	·	7.3
7.69	5.18	·	7.6
12.31	5.12	4—5	7.9

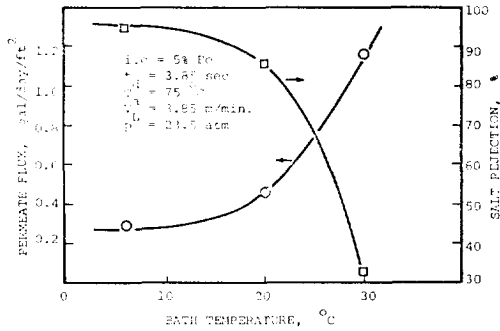
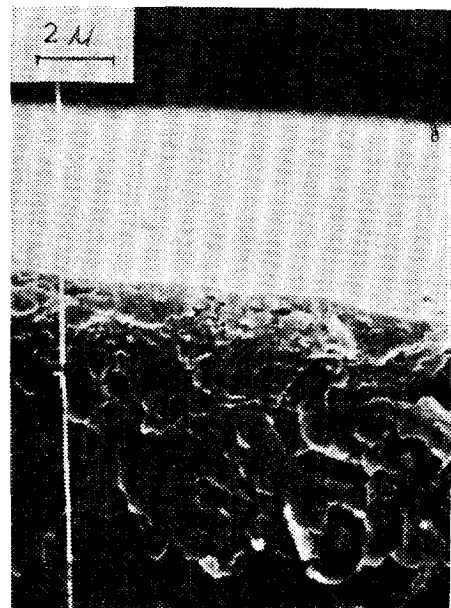


Figure 6. Effect of Coagulation Bath Temperature on Permeate Flux & Salt Rejection. (i.c.; internal coagulant, t_d ; drying time, T_a ; annealing temp., T_b ; bath temp., V_L ; winding velocity, p ; operating pressure)



(a) drying time; 2.31 sec



(b) drying time; 12.31 sec

Figure 7. Scanning Electron Micrographs of Dense-Skin Layer Showing the Influence of Air-Drying Time. (internal coagulant; formamide 5%, bath temp.; 20°C, winding velocity; 3.8m/min)

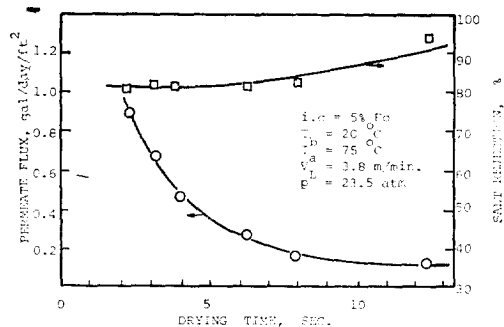


Figure 8. Effect of Air-Drying Time on Permeate Flux and Salt Rejection (see Fig.6 for Nomenclature)

그리고 최대권취속도를 Table II에 요약하였다.

치밀한 표면층의 두께는 Fig. 7에서 보는 것처럼 시간이 2.3초인 경우는 약 $2\mu m$ 이었고 12.3초인 경우는 $4\sim 5\mu m$ 이었다(Fig. 7).

염배제율은 건 건조시간 범위에서 일정하였으나 물의 투과율은 건조시간이 길어짐에 따라 감소하였다(Fig. 8). 이와 같이 염배제율의 변화가 적은 것은 실제로 염을 배제하는 곳은 치밀한 표면층에서도 가장 바깥표면이기 때문이다⁵. 따라서 좋은 물의 투과율과 염배제율을 갖기 위해서는 되도록 짧은 건조시간이 요구되는데 너무 짧아지면 증공사 표면이 미처 형성이 되지 못하므로 염배제율이 매우 나빠지게 된다. 따라서 건조시간은 실온에서 1~2초가 적당한 것으로 사료된다.

3-3. 내부응고액에 의한 영향

내부 응고액의 구성에 따라 증공사膜의 내벽 구조와 물의 투과율이 영향을 받게 되며 그 결과는 Fig. 9와 같다. 물의 투과율은 포름아미드-물 혼합액에서 포름아미드 부피%가 증가함에 따라 감소하였는데 그 이유는 순수한 물을 사용했을 경우보다 용해도 차가 적어져 응고 속도가 늦어져 보다 치밀한 구조로 되어 투과수가 통과하는데 저항이 커지기 때문이다.

용매인 아세톤이 내부응고액으로 물과 섞여 사용되었을 경우의 결과는 Fig. 10과 같다. 이 Fig. 에서 보면 아세톤의 부피%가 증가함에 따라 최

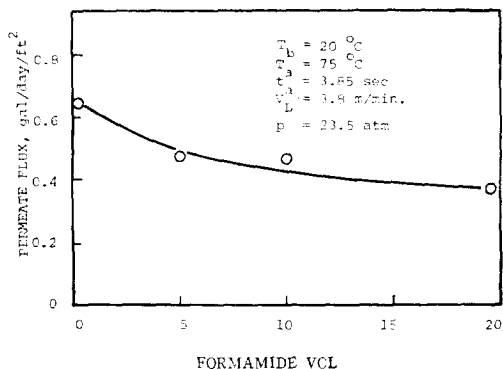


Figure 9. Effect of Formamide Content in Formamide-Water Internal Coagulant on Permeate Flux(see Fig.6 for Nomenclature).

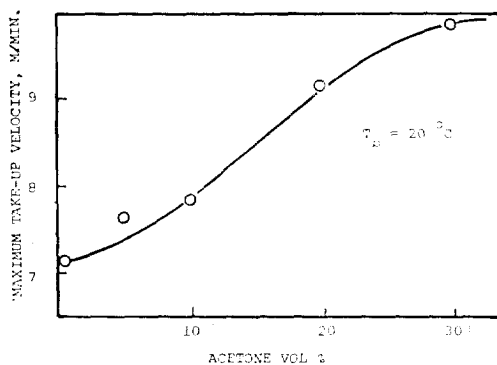


Figure 10. Effect of Acetone Concentration in Acetone-Water Internal Coagulant on Maximum Take-up Velocity. (see Fig.6 for Nomenclature)

대권취속도는 증가하는 것을 알 수 있다.

3-4. 신장비에 의한 영향

신장비(λ)는 권취속도와 초기 선형속도의 비로 정의되며 이에 따른 인장강도와 탄성계수의 변화 및 증공사의 구조에 미치는 영향은 Table III에 요약하였다.

이 Table을 보면 신장비가 증가함에 따라 인장강도와 탄성계수가 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 대한 이유는 배향이 이루어졌기 때문이다(Table III).

Fig. 11은 신장비의 변화에 따른 증공사단면



(a) Stretch Ratio=1.57

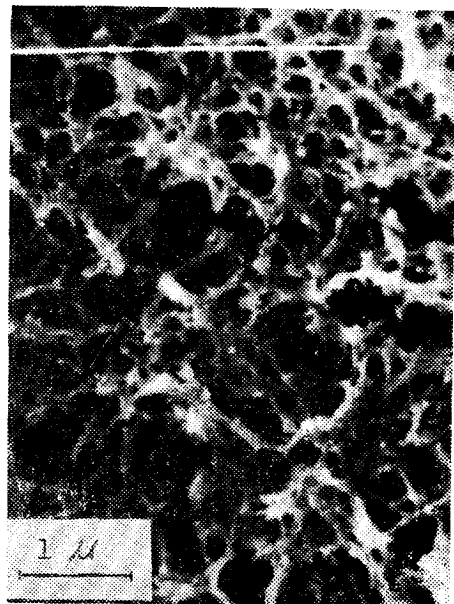


(b) Stretch Ratio=2.64

Figure 11. Scanning Electron Micrographs of Cross Section of Spun Hollow Fibers Which Showing Mechanical Cracks (internal coagulant; 5% formamide, bath temp.; 20°C).



(a) Before Annealing



(b) After Annealing

Figure 12. Scanning Electron Micrographs of Porous Layer of Hollow Fiber Membranes (internal coagulant; 5% formamide, drying time; 3.85sec, bath temp.; 20°C, annealing temp.; 75°C, winding velocity; 3.8m/min).

Table III. Effect of Stretch Ratio

Take-Up Vel. m/min	Stretch Ratio	OD μm	Tensile Strength dyn/cm^2	Young's Modulus dyn/cm^2	Crack Observed
2.0	1.01	680	8.84×10^7	0.92×10^9	No
3.1	1.57	530	8.40	1.24	Yes
3.8	1.93	450	9.11	1.34	Yes
4.5	2.29	430	9.81	1.37	Yes
5.2	2.64	410	10.62	1.44	Yes

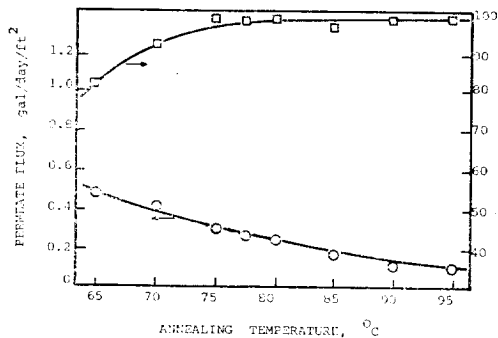


Figure 13. Effect of Annealing Temperature on Permeate Flux and Salt Rejection. (see Fig.6 for Nomenclature)

의 구조의 변화를 전자현미경으로 관찰한 것으로 $\lambda > 1.5\mu$ 일 때 균열이 내벽에서 생기게 되며 신장비가 증가함에 따라 균열이 밖으로 퍼져나가는 것을 보여주고 있다(Fig. 11).

3-5. 열처리에 의한 영향

열처리를 하면 열에너지에 의해 고분자들의 유동성이 증가하여 disorientation이 일어나며 이에 따른 수축이 수반된다¹⁴. Fig. 12에서 볼 수 있듯이 열처리를 한 것이 하지 않은 것에 비해 細孔이 작고 균일한 것을 알 수 있다. 細孔의 크기는 열처리한 것이 $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$ 이었는데 반하여 하지 않은 것은 $0.1 \sim 1.1\mu\text{m}$ 이었다(Fig.12). 열처리 온도가 증가함에 따라 물의 투과율은 감소하였으나 염배제율은 증가하였다(Fig. 13). 그 이유도 치밀한 표면층의 細孔크기가 열처리 온도에

*1 막의 성능이 시간에 따라 변화되지 않는 것을 안정성으로 정의함.

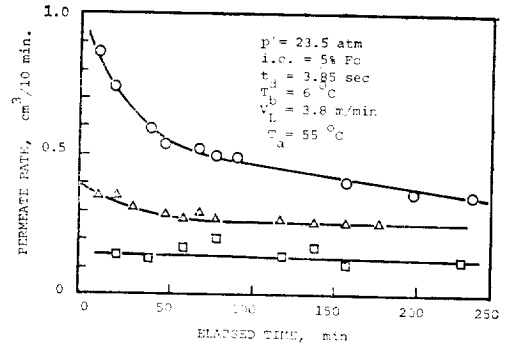


Figure 14. Effect of Annealing Temperature on Permeate Rate Decline with Time. (see Fig.6 for Nomenclature)

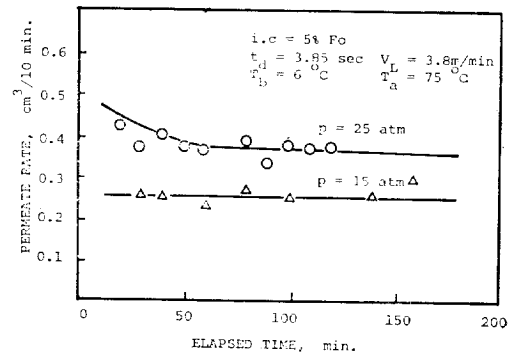


Figure 15. Flux Decline with Time at Different Operating Pressure. (see Fig. 6 for Nomenclature)

영향을 받았기 때문이다. 열처리는 중공사막의 안정성*¹에도 영향을 주는데 높은 열처리 온도를 거친 중공사막은 그렇지 않은 것에 비해 물의 투과율은 작으나 안정함을 보여준다(Fig. 14). 중공사막의 안정성, 염배제율 물의 투과율을 고려할 때 열처리 온도는 물증탕에서 5분간 처리할 경우 $70 \sim 75^\circ\text{C}$ 가 적당하다.

3-6. 조작 압력에 의한 영향

셀룰로오스 아세테이트膜은 압력에 의해 압밀 현상이 일어나 시간이 지남에 따라 물의 투과율이 감소하게 되는데 이러한 감소의 정도는 조작 압력이 높아짐에 따라 더욱 심하였다(Fig. 15). 조작 압력이 높아짐에 따라 물의 투과율은 거의

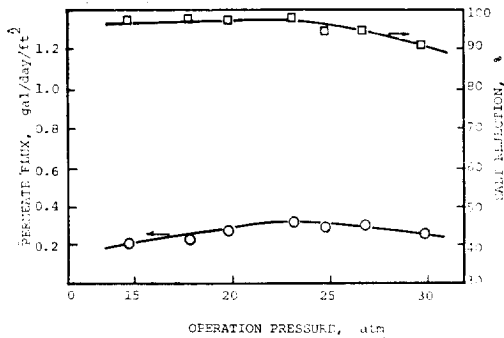


Figure 16. Effect of Operating Pressure on Permeate Flux and Salt Rejection.
(see Fig.6 for Nomenclature)

직선적으로 증가하였고¹ 염배제율도 약간 증가하였으나 23.5 기압을 기점으로 둘다 감소하였다(Fig. 16). 그 이유는 중공사가 압력에 견디지 못하고 찌그러지기 때문이다.

그러므로 본 연구에서 만들어진 중공사는 23.5 atm에서 작업되는 것이 가장 적합하다.

4. 結 論

- 1) 제조된 중공사膜은 외경이 $450\mu\text{m}$, 내경이 $188\mu\text{m}$ 였고 그 구조는 치밀한 표면층, 다공성층, 내부응고액에 의한 층의 3층으로 이루어져 있었다.
- 2) 응고조의 온도가 증가함에 따라 물의 투과율과 평운비는 증가하였고 염배제율은 감소하였다. 응고조의 온도가 6°C 인 경우 다공성층의 細孔 크기는 $0.1\sim 0.7\mu\text{m}$ 이었고 30°C 인 경우는 $0.1\sim 1.4\mu\text{m}$ 이었다.
- 3) 공기 건조시간이 길어짐에 따라 물의 투과율은 감소하였으나 염배제율은 약 8초까지 일정하였다. 이 결과는 염배제를 하는 곳은 치밀한 표면층에서도 가장 바깥부분이라는 것을 의미하며 표면층의 두께가 $2\mu\text{m}$ 의 경우 좋은 물의 투과율을 보여주었다.
- 4) 내부 응고액의 구성에 따라 방사성과 물의 투과율, 내벽의 구조가 영향을 받았고 신장비가 1.5 보다 큰 경우 내벽에서는 균열이

발견되었다.

- 5) 열처리 온도가 높아짐에 따라 물의 투과율은 감소하였으나 염배제율은 증가하였고 안정성도 좋아졌다. 75°C 에서 열처리한 경우 다공성층의 細孔의 크기는 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 이었고 열처리하지 않은 것은 $0.1\sim 1.1\mu\text{m}$ 이었다.
- 6) 작업압력이 증가함에 따라 염배제율과 물의 투과율은 증가하였으나 어느 압력(23.5 기압) 이상에서는 중공사가 찌그러져 물성이 나빠졌다.
- 7) 5000ppm NaCl 용액을 23.5 기압으로 가압했을 때 중공사膜의 물의 투과율은 $0.4\text{ gal/ft}^2\cdot\text{day}$, 염배제율은 96%이었다.

引用 文 獻

1. C.E. Reid and E.J. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 133 (1959).
2. S. Loeb and S. Sourirajan, UCLA Eng. Rept. No. 60-60 (1960).
3. H.I. Mahon, Proc. Desalination Res. National Academy of Sciences, National Research Council Publication, **942**, 345.
4. P. Meares, "Membrane Separation Processes", Elsevier, N.Y., p190 (1976).
5. H.K. Lonsdale and H.E. Podal, "Reverse Osmosis Membrane Research", Plenum Press, N.Y., p66 (1972).
6. U.S. Pat. No. 3,724,672
7. U.S. Pat. No. 3,075,242
8. U.S. Pat. No. 3,095,258
9. F.A. Holland, F.S. Chapman, "Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks", N. Y. Reinhold Publishing Corporation, p24-25 (1966).
10. British Pat. No. 1,221,994
11. U.S. Pat. No. 3,619,459
12. U.S. Pat. No. 3,730,959
13. U.S. Pat. No. 3,423,491
14. R.E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw-Hill, N.Y. (1971).