



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0082119
(43) 공개일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01) C02F 1/00 (2023.01)
C02F 1/44 (2006.01) C08K 5/3462 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/125 (2025.05)
B01D 67/0088 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2023-0169329

(22) 출원일자 2023년11월29일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이영주

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이정현

서울특별시 성북구 종암로25길 30, 115동 1101호
(종암동, 래미안 크리스텔)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최희경, 정순성

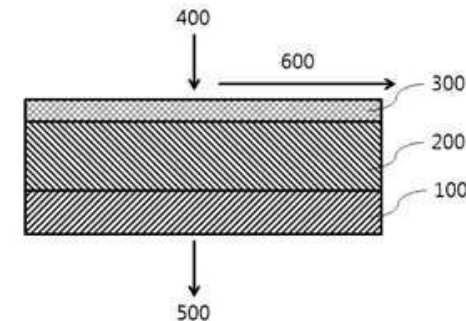
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 수처리 분리막의 제조방법, 이에 의하여 제조된 수처리 분리막 및 수처리 모듈

(57) 요약

본 명세서는 다공성층을 구비하는 단계; 및 상기 다공성층 상에 아민 수용액 및 아실 할라이드 유기용액을 도포하여 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 상기 아민 수용액은 피페라진 및 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 포함하고, 상기 수처리 분리막의 리튬-마그네슘 이온 선택도는 40 이상이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 71/56 (2013.01)

C02F 1/001 (2013.01)

C02F 1/44 (2013.01)

C08K 5/3462 (2013.01)

C08L 77/00 (2013.01)

(72) 발명자

최완석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박성준

서울특별시 서초구 서운로 62 107동 3201호

신민규

경기도 과주시 책향기로 441 (동패동 책향기마을1
0단지동문굿모닝힐) 1015동 1403호

김미나

경기도 김포시 김포대로 1991 102동 303호

명세서

청구범위

청구항 1

다공성층을 구비하는 단계; 및

상기 다공성층 상에 아민 수용액 및 아실 할라이드 유기용액을 도포하여 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조방법으로서,

상기 아민 수용액은 피페라진 및 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 포함하고,

상기 수처리 분리막의 리튬-마그네슘 이온 선택도는 40 이상인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 아민 수용액 전체 100 중량부 기준 상기 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 0.01 중량부 내지 11 중량부로 포함하는 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 아민 수용액 전체 100 중량부 기준 상기 피페라진을 0.05 중량부 내지 10 중량부로 포함하는 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층의 표면 제타 전위는 pH 4 이상의 조건에서 0 mV 초과인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 아민 수용액은 피페라진, 벤질트리부틸암모늄 클로라이드 및 용매로 이루어진 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 아민 수용액 전체 100 중량부 기준 상기 용매를 80 중량부 내지 99.94 중량부 포함하는 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층 상에 보호층을 형성하는 단계를 더 포함하는 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 보호층을 형성하는 단계는 상기 폴리아미드 활성층 상에 보호층 형성용 수용액을 도포하는 단계를 포함하는 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 보호층 형성용 수용액은 글리세린을 1% 내지 20%의 농도로 포함하는 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 9 중 어느 한 항에 따른 수처리 분리막의 제조방법에 의해 제조된 수처리 분리막.

청구항 11

청구항 10에 따른 수처리 분리막을 포함하는 수처리 모듈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 수처리 분리막의 제조방법, 이에 의하여 제조된 수처리 분리막 및 수처리 모듈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액체분리는 막의 기공에 따라 정밀여과(Micro Filtration), 한외여과(Ultra Filtration), 나노여과(Nano Filtration), 역삼투(Reverse Osmosis), 침석, 능동수송 및 전기투석 등으로 분류된다. 그 중에서 역삼투 방법은 물은 투과하지만, 염에 대해서는 불투과성을 보이는 반투막을 사용하여 탈염작업을 하는 공정으로 염이 녹아 있는 고압수가 반투막의 한쪽 면에 유입될 때, 염이 제거된 순수가 낮은 압력으로 다른 쪽 면으로 나오게 된다.

[0003] 구체적으로, 이러한 수처리 분리막의 대표적인 예로는, 역삼투막 또는 나노여과막을 들 수 있으며, 염 제거율이 나 투과 유량을 높이는 것에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

[0004] 역삼투막/나노여과막은 부직포 위에 지지층과 폴리아미드의 활성층, 활성층 표면 위의 보호층으로 구성되며, 역삼투 현상을 이용하여 용매와 용질을 분리할 수 있다. 역삼투막/나노여과막의 투과 유량 및 이온 제거율은 막의 성능을 나타내는 중요 지표로 사용되며, 이러한 성능은 각각의 모노머를 포함한 수용액과 유기용액의 계면중합법에 의해 생성된 폴리아미드 활성층에 의해 큰 영향을 받는다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 특허 공개 10-2015-0016475

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 명세서는 리튬-마그네슘 간 이온 선택도가 우수한 수처리 분리막의 제조방법에 대하여 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 명세서의 일 실시상태는 다공성층을 구비하는 단계; 및 상기 다공성층 상에 아민 수용액 및 아실 할라이드 유기용액을 도포하여 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조방법을 제공하며, 상기 아민 수용액은 피페라진 및 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 포함하고, 상기 수처리 분리막의 리튬-마그네슘 이온 선택도는 40 이상인 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는 전술한 제조방법에 의해 제조된 수처리 분리막을 제공한다.

[0009] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는 상기 수처리 분리막을 포함하는 수처리 모듈을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막의 제조방법은 리튬 추출 및 회수 산업에 특화된 폴리아미드 기반 복합 박막 분리막의 제조를 목적으로 한다. 기존의 수처리 분리막들은 리튬에 특화되어 있지 않기에, 리튬-마그네슘 간 이온 선택도를 전혀 고려하지 않고, 이에 따라 리튬 관련 산업에서의 사용이 어렵다. 본 발명자들은 기존의 폴리아미드 기반 수처리 분리막에 사용되는 아민 수용액에 아민 화합물로서 피페라진을 사용하고 벤질트리부틸암모늄 클로라이드(Benzyltributylammonium chloride, BtBAC)를 함께 사용할 경우, 리튬-마그네슘 간 이온 선택도를 높일 수 있음을 알아내었다. 구체적으로, 벤질트리부틸암모늄 클로라이드가 피페라진 모노머의 폴리아미드 활성층 내 확산을 촉진시킴으로써, 활성층의 특성을 변화시키게 된다. 피페라진과 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 사용하여 형성된 활성층의 표면 제타 전위는 양수 값을 가지고, 이에 따라 리튬-마그네슘

이온 선택도가 증가되며, 적정 함량을 사용함으로써 투과 유량 또한 기존 대비 크게 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 수처리 분리막은 리튬 회수 공정을 보다 효율적으로 운영하는데 도움을 준다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0013] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0014] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0015] 본 명세서에서 "A 내지 B"는 A 이상 B 이하를 의미한다.

[0016] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막의 제조방법은 다공성층을 구비하는 단계; 및 상기 다공성층 상에 아민 수용액 및 아실 할라이드 유기용액을 도포하여 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 아민 수용액은 피페라진 및 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 포함하고, 상기 수처리 분리막의 리튬-마그네슘 이온 선택도는 40 이상인 것이 특징이다.

[0017] 기존의 폴리아미드 활성층을 포함하는 수처리 분리막은 리튬 회수 산업 분야에 거의 사용되지 않음에 따라, 리튬-마그네슘 이온 선택도에 대해 전혀 고려되지 않았으나, 본 발명자들은 이를 리튬 산업분야에 적용하기 위해 전술한 방법을 사용할 경우, 리튬-마그네슘 이온 선택도를 높일 수 있음을 알아내었다.

[0018] 구체적으로, 본 발명에 따른 수처리 분리막의 제조방법은 피페라진과 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 조합하여 사용함으로써 요구되는 투과 유량을 만족하면서 리튬-마그네슘 이온 선택도를 개선하였다.

[0019] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 다공성층은 미세여과층(Ultrafiltration, UF)일 수 있다.

[0020] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 다공성층을 구비하는 단계는 제1 다공성 지지체를 준비하는 단계; 및 상기 제1 다공성 지지체 상에 제2 다공성 지지체 형성용 조성물을 도포하여 제2 다공성 지지체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0021] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 다공성 지지체로는 부직포를 사용할 수 있다. 상기 부직포의 재료로서 폴리에틸렌테레프탈레이트가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 상기 제1 다공성 지지체의 두께는 50 μm 내지 150 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게 상기 두께는 80 μm 내지 120 μm 일 수 있다. 상기 제1 다공성 지지체의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우, 수처리 분리막의 내구성이 유지될 수 있다.

[0023] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 다공성 지지체를 형성하기 위한 제2 다공성 지지체 형성용 조성물은 고분자 재료를 포함할 수 있다. 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 고분자 재료로서 폴리설폰이 사용될 수 있다.

[0024] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 다공성 지지체 형성용 조성물 전체 100 중량부 기준 상기 폴리설폰을 10 중량부 내지 20 중량부 포함할 수 있다. 상기 제2 다공성 지지체 형성용 조성물에서 폴리설폰을 제외한 잔부는 용매일 수 있으며, 상기 용매는 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고 당 기술분야에서 사용되는 용매가 적절히 채용될 수 있다.

[0025] 상기 폴리설폰이 전술한 중량부 범위로 상기 제2 다공성 지지체 형성용 조성물에 포함되는 경우, 상기 제2 다공성 지지체 형성용 조성물로 제2 다공성 지지체 형성 시 목적하는 두께의 제2 다공성 지지체를 형성할 수 있다.

- [0026] 상기 제2 다공성 지지체의 두께는 10 μm 내지 100 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게 상기 두께는 10 μm 내지 70 μm 일 수 있다. 상기 코팅층의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 제2 다공성 지지체를 포함하는 다공성층을 포함하는 수처리 분리막의 내구성이 적절히 유지될 수 있다.
- [0027] 상기 제2 다공성 지지체 형성용 조성물은, 용매 디메틸포름아마이드에 폴리실폰 고형을 넣고 80 $^{\circ}\text{C}$ 내지 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간동안 녹인 후 얻은 균질(Homogeneous)한 액상일 수 있다.
- [0028] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 다공성층의 전체 두께는 60 μm 내지 250 μm , 또는 100 μm 내지 200 μm 일 수 있다.
- [0029] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 다공성층을 구비하는 단계는 시판의 다공성층을 구입하여 사용하는 것을 포함한다.
- [0030] 시판의 다공성층에 대한 구체적인 설명은 제조방법을 제외하고 전술한 설명과 동일하다.
- [0031] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계는 다공성층 상에 아민 수용액 및 아실 할라이드 유기용액을 도포하는 단계를 포함한다.
- [0032] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 다공성층은 제1 다공성 지지체; 및 제2 다공성 지지체를 포함하고, 상기 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계는 아민 수용액과 아실 할라이드 유기용액을 상기 제2 다공성 지지체 상에 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 다공성층 상에 아민 수용액 및 아실 할라이드 유기용액을 도포하는 단계는 상기 다공성층 상에 상기 아민 수용액을 도포한 뒤 상기 아실 할라이드 유기용액을 도포할 수 있다.
- [0034] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계는 상기 다공성층 상에 상기 아민 수용액을 도포하여 수용액층을 형성하는 단계; 및 상기 수용액층 상에 상기 아실 할라이드 유기용액을 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0035] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액은 피페라진 및 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 포함한다.
- [0036] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액은 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0037] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액은 피페라진, 벤질트리부틸암모늄 클로라이드, 및 용매로 이루어질 수 있다.
- [0038] 즉, 상기 아민 수용액은 상기 피페라진 이외에 추가의 아민 화합물을 포함하지 않을 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 아민 수용액은 아민 화합물로서 피페라진 1종만 사용하는 것을 특징으로 하며, 당 기술분야에서 주로 사용되는 mPD(*m*-페닐렌디아민)를 피페라진과 함께 아민 수용액에 포함시킬 경우, 이온 종류의 구별없이 모든 이온을 대부분 제거시키기 때문에 본 발명에서 목적하는 리튬 이온에 대한 선택도를 얻을 수 없다.
- [0040] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액 전체 100 중량부 기준 상기 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 0.01 중량부 내지 11 중량부로 포함할 수 있다.
- [0041] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액 전체 100 중량부 기준 상기 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 0.05 중량부 내지 11 중량부, 0.07 중량부 내지 10.5 중량부, 또는 0.1 중량부 내지 10 중량부 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 0.01 중량부 미만으로 포함할 경우, 리튬-마그네슘 이온 선택도를 개선시키는 효과를 기대하기 어렵고, 11 중량부 초과하여 사용할 경우, 리튬-마그네슘 이온 선택도가 현저히 떨어질 뿐만 아니라, 염제거율 또한 크게 저하되는 문제가 있다.
- [0043] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액 전체 100 중량부 기준 상기 피페라진을 0.05 중량부 내지 10 중량부로 포함할 수 있다.
- [0044] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액 전체 100 중량부 기준 상기 피페라진을 0.1 중량부 내지 10 중량부, 0.2 중량부 내지 9 중량부, 또는 0.3 중량부 내지 8 중량부로 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 피페라진의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 수처리 분리막에 포함되는 폴리아미드 활성층 형성 시 피페라진이 수용액에 안정적으로 용해될 수 있고, 아실 할라이드 유기용액과의 반응이 원활하게 이루어져 균일한

폴리아미드 활성층을 형성할 수 있다.

- [0046] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 용매는 물일 수 있으나 이에 한정되지 않으며, 상기 피페라진과 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 용해시킬 수 있는 용매라면 모두 사용될 수 있다.
- [0047] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 용매는 상기 아민 수용액 중 상기 피페라진 및 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 제외한 잔부일 수 있다.
- [0048] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액 전체 100 중량부 기준 상기 용매를 80 중량부 내지 99.94 중량부 포함할 수 있다.
- [0049] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액은 wetting agent 및 swelling agent 중 1 이상을 더 포함할 수 있다. 상기 wetting agent 및 swelling agent로는 당 기술분야에서 사용되는 것이라면 한정하지 않는다.
- [0050] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 wetting agent는 산 염기 복합체로 구성된 염이라면 그 종류를 한정하지 않으며, 예컨대, triethylamine/*p*-toluenesulfonic acid(TEA/TSA) 또는 triethylamine/camphorsulfonic acid(TEA/CSA)일 수 있다.
- [0051] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아민 수용액 전체 100 중량부 기준 상기 wetting agent 또는 swelling agent를 1 중량부 내지 10 중량부 포함할 수 있다.
- [0052] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수용액층을 형성하는 단계에 적용되는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 상기 다공성층 상에 수용액층을 형성할 수 있는 방법이라면 제한하지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성층 상에 상기 아민 수용액을 도포하는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에 공지된 도포방법을 이용할 수 있다.
- [0053] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수용액층을 형성하는 단계 이후 과량의 아민 수용액을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 과량의 아민 수용액을 제거하는 단계에 적용되는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에 적용되는 방법이 적용될 수 있다. 상기 다공성층 상에 형성된 수용액층은 다공성층 상에 존재하는 수용액이 지나치게 많은 경우에는 불균일하게 분포할 수 있는데, 수용액이 불균일하게 분포하는 경우에는 이후의 계면중합에 의해 불균일한 활성층이 형성될 수 있다. 따라서, 상기 다공성층 상에 수용액층을 형성한 후에 과량의 수용액을 제거하는 것이 바람직하다. 상기 과량의 수용액 제거는 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들면, 스핀지, 에어 나이프, 질소 가스 블로잉, 자연건조, 압축 물 등을 이용하여 행할 수 있다.
- [0055] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아실 할라이드 유기용액은 아실 할라이드 화합물 및 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0056] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아실 할라이드 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 2개 내지 3개의 카르복실산 할라이드를 갖는 방향족 화합물일 수 있다.
- [0057] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아실 할라이드 화합물은 트리메조일클로라이드(Trimesoyl chloride, TMC), 이소프탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이거나, 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0058] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아실 할라이드 화합물은 트리메조일클로라이드일 수 있다.
- [0059] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아실 할라이드 유기용액 전체 100 중량부 기준 상기 아실 할라이드 화합물을 0.01 중량부 내지 2 중량부 포함할 수 있다. 상기 아실 할라이드 화합물의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 최종 제조된 수처리 분리막의 염 제거율 및 투과 유량이 감소되는 현상을 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0060] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기용매로는 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면, 프레온류와 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 알칸과 같은 물과 섞이지 않는 소수성 액체, 예를 들면, 탄소수가 5 내지 12인 알칸과 그 혼합물인 IsoPar(Exxon), ISOL-C(SK Chem), ISOL-G(Exxon)등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기용매는 paraffin계 용매인 IsoPar G일 수 있다.
- [0062] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아실 할라이드 유기용액 전체 100 중량부 기준 상기 유기용매를 90 중량부 내지 99.99 중량부 포함할 수 있다. 상기 유기용매의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 최종 제조된 수

처리 분리막의 염 제거율 및 투과 유량이 감소되는 현상을 방지할 수 있는 효과가 있다.

- [0063] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아실 할라이드 유기용액 전체 100 중량부 기준 상기 유기용매를 98 중량부 내지 99.99 중량부 포함할 수 있다.
- [0064] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기용매는 상기 아실 할라이드 유기용액 중 상기 아실 할라이드 화합물을 제외한 잔부일 수 있다.
- [0065] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아실 할라이드 유기용액을 도포하는 단계에 적용되는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에 공지된 도포방법을 이용할 수 있다.
- [0066] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 아실 할라이드 유기용액을 도포하는 단계에서 상기 아민 수용액과 상기 아실 할라이드 유기용액의 계면중합이 일어날 수 있다. 구체적으로, 상기 수용액층 상에 상기 아실 할라이드 유기용액을 도포하게 되면, 상기 수용액층 내의 아민 수용액과 상기 아실 할라이드 유기용액이 접촉하게 되고, 접촉 도중에(접촉과 동시에) 계면중합이 일어나게 된다.
- [0067] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수용액층 상에 상기 아실 할라이드 유기용액을 도포하는 단계는 상기 수용액층 내의 아민 수용액과 상기 아실 할라이드 유기용액을 계면중합시키는 단계일 수 있다.
- [0068] 구체적으로, 상기 수용액층 상에 상기 아실 할라이드 유기용액 도포 시, 상기 수용액층 내의 아민 화합물과 상기 유기용액 내의 아실 할라이드 화합물이 반응하면서 계면중합에 의해 폴리아미드를 생성하고, 다공성층에 흡착되어 박막을 형성함으로써, 폴리아미드 활성층이 형성된다.
- [0069] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계는 상기 수용액층 상에 상기 유기용액을 도포하고, 10초 내지 15분간 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 반응시간이 10초 미만일 경우, 활성층이 제대로 형성되지 않아 염 제거율 및 선택도가 낮아지며, 15분을 초과할 경우, 활성층 두께가 너무 두꺼워짐으로써 투과 유량이 저하되고 염 제거율이 너무 높아져서 선택도가 낮아지는 문제가 있다.
- [0071] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막의 제조방법은 상기 다공성층 상에 형성된 폴리아미드 활성층을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0072] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층을 건조시키는 단계에서 건조 방법은 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 적용되는 방법이 적절히 채용될 수 있다. 예컨대, 상기 폴리아미드 활성층을 90 °C의 오븐에서 3분간 건조시킬 수 있다.
- [0073] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층의 두께는 10 nm 내지 500 nm일 수 있다. 바람직하게 상기 폴리아미드 활성층의 두께는 15 nm 내지 450 nm, 또는 20 nm 내지 400 nm일 수 있다. 상기 폴리아미드 활성층의 두께가 전술한 범위를 만족하는 경우 본 명세서에서 목적하는 수처리 분리막의 리튬-이온 선택도, 염 제거율 및 투과 유량을 만족시킬 수 있다.
- [0074] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층의 두께는 FE-SEM 장비를 이용하여 측정하였다.
- [0075] 상기 폴리아미드 활성층의 두께가 상기 범위보다 얇을 경우, 다공성층을 충분히 덮지 못하여 활성층의 역할을 제대로 하지 못할 수 있고, 성능 또한 저하되며, 활성층의 두께가 너무 두꺼울 경우, 투과 유량 및 선택도가 낮아진다.
- [0076] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계는 상기 폴리아미드 활성층을 건조시키는 단계 이후 상기 폴리아미드 활성층을 물에 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 폴리아미드 활성층을 물에 세척함으로써 계면중합에 참여하지 않은 미반응물을 제거할 수 있다.
- [0077] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층을 물에 세척하는 단계에서의 세척 방법은 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 적용되는 방법이 적절히 채용될 수 있다. 예컨대, 상기 폴리아미드 활성층을 80 °C의 물에 5분간 침지시킬 수 있다.
- [0078] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층의 표면 제타 전위는 pH 4 이상의 조건에서 0 mV를 초과할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 수처리 분리막의 폴리아미드 활성층의 표면 제타 전위는 양수 값을 가질 수 있다. 표면 제타 전위(Zeta potential)는 입자 사이에서 반발력이나 인력을 기반으로 하는 양전하 밀도 차이에서 유래되는 전기역학적인 전위 차를 의미한다. 상기 폴리아미드 활성층의 표면 제타 전위는 양수 값, 즉

(+)전하를 가지는 것으로, 이에 따라 Mg^{2+} 이온의 제거에 효과적이므로, 리튬-마그네슘 이온선택도를 높일 수 있다.

- [0079] 반대로, 상기 폴리아미드 활성층의 표면 제타 전위가 0 mV 이하인 경우, Mg^{2+} 이온의 제거가 덜 효율적으로 일어나, 리튬-마그네슘 이온선택도가 감소한다.
- [0080] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층의 표면 제타 전위는 pH 4 이상의 조건에서 0 mV 초과 60 mV 이하일 수 있다.
- [0081] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층의 표면 제타 전위는 pH 4 이상의 조건에서 2 mV 내지 50 mV일 수 있다.
- [0082] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 표면 제타 전위는 pH 4 이상의 조건 하에 측정하였으며, 제타 전위 측정 장비인 Otsuka Electronics 사의 ELSZ-2000을 사용하였다. 구체적으로, 전해질로서 10 mM의 NaCl을 사용하였으며, Electro-osmosis 방법으로 측정하였다. 상기 표면 제타 전위 값의 측정방법은 특별히 한정되지 않으며, 당 기술분야에 공지된 방법들이 사용될 수 있다. 또한, 표면 제타 전위 값의 경우, pH 조건, 전해질 조건 등에 따라 변동될 수 있는 값으로, 본 발명의 폴리아미드 활성층의 표면 제타 전위의 범위는 상기 조건에 따른 것이며, 다른 조건으로 측정될 경우, 상이한 값을 가질 수 있다.
- [0083] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 표면 제타 전위 측정에서의 pH 조건은 pH 4 이상이고, 구체적으로는 pH 4, pH 5, 또는 pH 6일 수 있다.
- [0084] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막의 제조방법은 상기 폴리아미드 활성층 상에 보호층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0085] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층을 형성하는 단계는 상기 폴리아미드 활성층을 보호층 형성용 수용액에 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0086] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층을 상기 보호층 형성용 수용액에 접촉시키는 단계는 침지, slot-die 코팅, bank 코팅, 그라비아 코팅 등의 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0087] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층을 상기 보호층 형성용 수용액에 접촉시키는 단계는 상기 폴리아미드 활성층을 상기 보호층 형성용 수용액에 침지시키는 단계일 수 있다.
- [0088] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층을 상기 보호층 형성용 수용액에 침지시키는 단계는 1초 내지 1분, 또는 1초 내지 30초 동안 수행될 수 있다.
- [0089] 또한, 필요에 따라, 상기 보호층 형성용 수용액에 침지시킨 후, 90 ℃의 오븐에서 3분간 건조시키는 단계를 더 수행할 수 있다.
- [0090] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층 형성용 수용액은 글리세린, 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA), 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone, PVP) 중 1 이상을 포함할 수 있다.
- [0091] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층 형성용 수용액은 글리세린을 포함할 수 있다.
- [0092] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층 형성용 수용액은 글리세린을 1% 내지 20%의 농도로 포함할 수 있다.
- [0093] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층 형성용 수용액은 상기 글리세린을 5% 내지 15%의 농도로 포함할 수 있다.
- [0094] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층 형성용 수용액은 용매를 더 포함할 수 있고, 상기 용매는 물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 보호층의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 수처리 분리막의 전체 두께가 70 μm 이상 250 μm 이하를 만족하는 범위 내에서 적절히 형성될 수 있다.
- [0096] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수처리 분리막의 리튬-마그네슘 이온 선택도는 40 이상이다.
- [0097] 본 명세서에 있어서, 리튬-마그네슘 이온 선택도는 하기 조건 1 및 2에서 평가한 수처리 분리막의 성능으로부터 계산하였다.

- [0098] 구체적으로, 상기 조건 1은 2,000 ppm $MgCl_2$ 수용액, 압력 110 psi, 온도 25 °C, 4 L/min이고, 상기 조건 2는 2,000 ppm LiCl 수용액, 압력 110 psi, 온도 25 °C, 4 L/min이다.
- [0099] 본 명세서에 있어서, 이온 선택도는 원수 및 상기 조건 1 또는 2에 의한 수처리된 생산수 각각에 대해 전도도(농도는 전도도에 비례함을 이용) 측정을 통해 농도를 계산하고, 이를 바탕으로 salt passage를 계산하고 각 이온의 salt passage 비율을 통해 선택도를 계산한다.
- [0100] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수처리 분리막은 리튬-마그네슘 이온 선택도의 상한은 한정하지 않으나, 예컨대 1,000 이하일 수 있다.
- [0101] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수처리 분리막은 2,000 ppm $MgCl_2$ 수용액, 압력 110 psi, 온도 25 °C, 4 L/min 조건에서 측정한 염 제거율이 99.0% 이상이고, 투과 유량이 10.0 GFD 이상일 수 있다.
- [0102] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수처리 분리막은 2,000 ppm $MgCl_2$ 수용액, 압력 110 psi, 온도 25 °C, 4 L/min 조건에서 측정한 투과 유량이 10.0 GFD 이상, 10.5 GFD 이상, 또는 10.9 GFD 이상일 수 있고, 상한은 한정하지 않으나, 50.0 GFD 이하, 49.0 GFD 이하, 또는 48 GFD 이하일 수 있다.
- [0103] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수처리 분리막은 2,000 ppm $MgCl_2$ 수용액, 압력 110 psi, 온도 25 °C, 4 L/min 조건에서 측정한 염 제거율이 99.0% 이상, 99.2% 이상, 또는 99.4% 이상일 수 있고, 상한은 한정하지 않으나, 100% 이하, 또는 99.9% 이하일 수 있다.
- [0104] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수처리 분리막은 2,000 ppm LiCl 수용액, 압력 110 psi, 온도 25 °C, 4 L/min 조건에서 측정한 염 제거율이 60.0% 이상일 수 있다.
- [0105] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수처리 분리막은 2,000 ppm LiCl 수용액, 압력 110 psi, 온도 25 °C, 4 L/min 조건에서 측정한 염 제거율이 62.0% 이상, 64.0% 이상, 또는 65.0% 이상일 수 있고, 상한은 한정하지 않으나, 100% 이하, 또는 99.9% 이하일 수 있다.
- [0106] 본 명세서에 있어서, 상기 투과 유량과 염 제거율의 측정은 평가하고자 하는 원수를 특정 압력조건, 유량조건으로 1시간 가량 장비 운전을 실시하여 안정화된 것을 확인한 후, 25 °C에서 20분간 투과되는 물의 양을 측정하여 투과 유량(Flux, GFD)을 계산하였고, 전도도 미터(Conductivity meter)를 사용하여 원수 전도도와 투과 후 처리수(생산수)의 염 농도를 분석하여 염 제거율(Rejection, %)을 계산한다.
- [0107] 본 명세서에 있어서, 투과 유량의 단위는 $GFD(gallons/ft^2/day)$ 이다.
- [0108] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는 전술한 수처리 분리막의 제조방법에 의해 제조된 수처리 분리막을 제공한다.
- [0109] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 제조방법으로 제조된 수처리 분리막은 다공성층; 및 상기 다공성층 상에 구비된 폴리아미드 활성층을 포함한다.
- [0110] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따른 제조방법으로 제조된 수처리 분리막은 다공성층; 상기 다공성층 상에 구비된 폴리아미드 활성층; 및 상기 폴리아미드 활성층 상에 구비된 보호층을 포함한다.
- [0111] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따른 제조방법으로 제조된 수처리 분리막은 제1 다공성 지지체; 상기 제1 다공성 지지체 상에 구비된 제2 다공성 지지체; 상기 제2 다공성 지지체 상에 구비된 폴리아미드 활성층; 및 상기 폴리아미드 활성층 상에 구비된 보호층을 포함한다.
- [0112] 다공성층, 폴리아미드 활성층 및 보호층에 대한 구체적인 설명은 전술한 바와 동일하다.
- [0113] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막을 도시한 것이다. 구체적으로, 도 1은 제1 다공성 지지체(100) 및 제2 다공성 지지체(200)를 포함하는 다공성층 및 폴리아미드 활성층(300)이 순차적으로 구비된 수처리 분리막을 도시한 것으로서, 폴리아미드 활성층(300)으로 원수(400)가 유입되어, 생산수(500)가 제1 다공성 지지체(100)를 통하여 배출되고, 농축수(600)는 폴리아미드 활성층(300)을 통과하지 못하고 외부로 배출된다. 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막은 도 1의 구조에 한정되지 않으며, 추가의 구성을 더 포함할 수 있다.
- [0114] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 수처리 분리막의 두께는 70 μm 이상 250 μm 이하일 수 있다. 상기 수처리 분리막의 두께가 상기 범위 내인 경우 본 명세서에서 목적하는 수처리 분리막의 염 제거율 및 투과 유량을

적절히 유지할 수 있다. 상기 수처리 분리막의 두께가 70 μm 미만인 경우, 수처리 분리막의 투과 유량은 증가하나 염 제거율이 감소하고, 상기 수처리 분리막의 두께가 250 μm 초과인 경우, 수처리 분리막의 염 제거율은 증가하나 투과 유량이 감소할 수 있다.

[0115] 상기 수처리 분리막의 두께란, 상기 다공성층; 상기 폴리아미드 활성층; 및 상기 보호층을 포함하는 수처리 분리막의 두께를 의미한다.

[0116] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는 전술한 수처리 분리막을 하나 이상 포함하는 수처리 모듈을 제공한다.

[0117] 상기 수처리 모듈에 포함되는 수처리 분리막은 1개 내지 50개일 수 있으며, 1개 내지 30개일 수 있고, 바람직하게는 24개 내지 28개일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0118] 상기 수처리 모듈의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 그 예에는 판형(Plate & Frame) 모듈, 관형(Tubular) 모듈, 중공사형(Hollow & Fiber) 모듈 또는 나선형(Spiral wound) 모듈 등이 포함된다. 또한, 상기 수처리 모듈은 전술한 본 명세서의 일 실시상태에 따라 제조된 수처리 분리막을 포함하는 한, 그 외의 기타 구성 및 제조 방법 등은 특별히 한정되지 않고, 이 분야에서 공지된 일반적인 수단을 제한 없이 채용할 수 있다.

[0119] 한편, 본 명세서의 일 실시나 상태에 따른 수처리 모듈은 염 제거율 및 투과 유량이 우수하며, 화학적 안정성이 우수하여 가정용/산업용 정수 장치, 하수 처리 장치, 해담수 처리 장치 등과 같은 수처리 장치에 유용하게 사용될 수 있다.

[0120] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세히 설명한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지는 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[제조예] 수처리 분리막의 제조

[0123] 하기 표 1에 기재된 아민 화합물 및 첨가제가 각각 하기 표 1의 중량부(수용액 전체 100중량부 기준)가 되도록 수용액(용매: 물)을 제조하였고, TMC가 각각 하기 표 1의 중량부(유기용액 전체 100 중량부 기준)가 되도록 유기용액(용매: Isopar G)을 제조하였다. UF지지체(두께 130 μm) 상에 상기 수용액을 코팅하여 수용액층을 형성하였고, 10초 후 여분의 수용액을 air knife를 통해 제거하였다. 그 후 상기 수용액층 상에 상기 유기용액을 코팅하였고, 하기 표 1에 기재된 반응시간을 유지한 후 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 3분간 건조시켜 폴리아미드 활성층을 형성하였다. 그 후 상기 활성층을 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 물에 5분간 침지시켜 잔여물을 제거하였고, 글리세린 10% 용액에 수초(1~30초)간 침지시킨 후 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 3분간 건조시켜 수처리 분리막을 제조하였다.

표 1

	아민 화합물		첨가제		TMC	반응시간 (초)
	종류	중량부	종류	중량부	중량부	
실시예 1	PIP	8	BtBAC	0.1	1	600
실시예 2		0.3	BtBAC	2	0.2	120
실시예 3		2	BtBAC	10	0.03	30
비교예 1		0.5	-	-	0.5	240
비교예 2		12	-	-	1	360
비교예 3		4	BDHAC	0.5	0.25	120
비교예 4		4	BtBAC	12	0.1	120
비교예 5	mPD	3	BtBAC	2	0.5	120

[0125] *PIP: 피페라진

[0126] *BtBAC: Benzyltributylammonium chloride

[0127] *BDHAC: Benzyl dimethylhexadecylammonium chloride

[0128] *TMC: Trimesoyl chloride

[0129] *mPD: *m*-Phenylene diamine

[0131] [실험예] 수처리 분리막의 평가

[0132] 1) 조건 1에서의 염제거율 및 투과 유량 측정

[0133] 상기 제조예에서 제조된 수처리 분리막에 대해 2000 ppm MgCl₂ 수용액을 110 psi, 4 L/min의 유량으로 1시간 가량 장비 운전을 실시하여 안정화된 것을 확인한 후, 25 °C에서 20분간 투과되는 물의 양을 측정하여 투과 유량(Flux, GFD)을 계산하였고, 전도도 미터(Conductivity meter)를 사용하여 원수 전도도와 투과 후 처리수의 염 농도를 분석하여 염 제거율(Rejection, %)을 계산한 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[0134] 2) 조건 2에서의 염제거율 측정

[0135] 상기 제조예에서 제조된 수처리 분리막에 대해 2000 ppm LiCl 수용액을 110 psi, 4 L/min의 유량으로 1시간 가량 장비 운전을 실시하여 안정화된 것을 확인한 후, 25 °C에서 20분간 투과되는 물에 대해, 전도도 미터(Conductivity meter)를 사용하여 원수와 투과 후 처리수(생산수)의 염 농도를 분석하여 염 제거율(Rejection, %)을 계산한 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[0136] 3) 리튬-마그네슘 이온 선택도 계산

[0137] 상기 조건 1 및 조건 2에서 측정된 각 이온의 염 제거율 값을 하기 식에 대입함으로써 리튬-마그네슘 이온 선택도를 계산하였다.

[0138] 리튬-마그네슘 이온 선택도=(100-Li 제거율)/(100-Mg 제거율)

[0139] 상기 Li 제거율은 조건 2에서의 염제거율이고, 상기 Mg 제거율은 조건 1에서의 염제거율을 의미한다.

[0140] 4) 폴리아미드 활성층의 두께 측정

[0141] 상기 제조예에서 제조된 활성층의 단면을 준비한 후, FE-SEM 장비를 이용하여 image 상 두께를 측정하였다.

[0142] 5) 표면 제타 전위 측정

[0143] Otsuka Electronics 사의 ELSZ-2000을 이용하였고, 전해질로서 10 mM의 NaCl을 사용하였으며, pH 6에서 상기 제조예에서 제조된 활성층 표면의 제타 전위를 Electro-osmosis 방법으로 측정하였다.

표 2

[0145]

	조건 1		조건 2	이온 선택도	활성층 두께 (nm)	표면 제타 전위 (mV)
	투과 유량 (GFD)	염(Mg) 제거율(%)	염(Li) 제거율(%)			
실시예 1	10.9	99.9	85.0	150	230	52.2
실시예 2	26.4	99.6	81.9	45.3	25	2.2
실시예 3	40.3	99.4	65.5	57.5	120	28.6
비교예 1	17.5	97.4	52.5	18.3	80	-23.8
비교예 2	4.1	92.8	74.6	3.5	300	-11.2
비교예 3	14.1	34.1	12.5	2.7	110	-5.6
비교예 4	163.8	12.1	5.3	1.1	90	-0.6
비교예 5	15.5	99.8	99.8	1	250	-49.1

[0146] 상기 표 2의 결과를 보면, 실시예 1 내지 3의 경우, 분리막에서 요구되는 투과 유량 및 염 제거율을 만족하면서, 리튬-마그네슘 이온 선택도가 40 이상으로 본 발명에 따라 제조한 수처리 분리막이 리튬 추출 및 회수 공정에 적합한 것을 확인할 수 있다. 또한, 이러한 실시예들의 수처리 분리막은 활성층의 표면 제타 전위가 모두 양수값을 가지는 것을 확인함으로써, 피페라진과 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 사용하여 활성층의 특성을 변화시키고, 결과적으로 리튬-이온 선택도를 효율적으로 개선할 수 있음을 확인하였다.

[0147] 반면, 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 사용하지 않은 비교예 1 및 2의 경우, 리튬-마그네슘 이온 선택도 뿐만

아니라 조건 1에서의 투과 유량 및 염 제거율 또한, 실시예 군에 비해 현저히 떨어지는 성능을 나타내었다.

[0148] 비교예 3은 벤질트리부틸암모늄 클로라이드 대신 벤질디메틸헥사데실암모늄 클로라이드를 사용한 것으로, 벤질디메틸헥사데실암모늄 클로라이드는 아민 수용액 내에서 벤질트리부틸암모늄 클로라이드와 비슷한 역할을 하는 종류의 첨가제이나, 이를 사용한 경우, 조건 1 및 2의 염 제거율이 매우 낮을뿐더러 리튬-마그네슘 이온 선택도가 전혀 개선되지 않았다.

[0149] 비교예 4는 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 사용하였음에도 불구하고, 활성층 표면 제타 전위가 0 mV 이하로, 리튬-마그네슘 이온 선택도의 향상에 도움이 되지 않았다.

[0150] 비교예 5는 피페라진 대신 mPD를 사용한 것으로, mPD 모노머는 수처리 분리막의 아민 모노머로서 주로 사용되는 물질이나, 본 발명에 적용시 리튬-마그네슘 이온 선택도가 1로서 리튬과 마그네슘 간 이온 선택도가 전혀 없음을 확인하였다. 즉, 피페라진을 사용하지 않을 경우, 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 사용하더라도 원하는 리튬-마그네슘 이온 선택도를 얻을 수 없다.

[0151] 실시예군 중에서는 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 10 중량부 사용한 실시예 3의 리튬-마그네슘 이온 선택도가 가장 높게 나타났으나, 벤질트리부틸암모늄 클로라이드를 12 중량부 사용한 비교예 4의 경우, 이온 선택도가 1.1 수준에 그친 것을 통해, 해당 물질의 함량을 단순히 높이는 것만으로 본 발명이 목적하는 이온 선택도에 도달할 수 없음을 알 수 있다.

부호의 설명

- [0152] 100: 제1 다공성 지지체
200: 제2 다공성 지지체
300: 폴리아미드 활성층
400: 원수
500: 생산수
600: 농축수

도면

도면1

