http://pmse.scu.edu.cn

用于染盐分离的二乙烯三胺胺化聚酰胺卷式超滤膜的制备与性能

赵莹莹[1]，陈文杰[2]，李忠华[2]，常 娜[3]，赵晓旭[2]，刘 鹏[4]，陈董根[4]，邵 伟[3]，王海涛[1]
(1.天津工业大学 材料科学与工程学院，天津 300387；2.天津工业大学 环境科学与工程学院，天津 300387；3.天津工业大学 化学工程与技术学院，天津 300387；4.浙江津膜环境科技有限公司，浙江 绍兴 312000)

摘要：目前，印染行业综合废水经双膜法处理后产水直接回用，含有较高污染物的浓盐水中无机盐的资源化利用受到越来越多的关注。卷式超滤膜由于具有合适的孔径，对印染浓盐水中无机盐与有机物的分离表现出较好的应用前景。文中利用溶剂化-胺化协同策略，对聚酰胺层进行胺化处理，将二乙烯三胺（DETA）接枝到聚酰胺卷式超滤膜表面，在0.4 MPa下对刚果红（CR）的截留率为94%，对Na_2SO_4的截留率低至3%，CR/Na_2SO_4的分离度达到31.1；此外，与未改性基膜相比，改性后卷式超滤膜的通量提升至54.5 L/(m^2·h)，增长了118%，实现了无机盐与有机小分子的高效分离。实验结果为染盐分离高性能卷式超滤膜的制备提供了借鉴，对印染浓盐水中无机盐的资源化利用工艺提供了较好的预处理。

关键词：胺化；聚酰胺卷式超滤膜；染盐分离；印染废水
中图分类号：TQ051.8+93 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）05-0068-09

印染行业在为国民带来巨大收益的同时也产生了巨量废水[1]，印染废水因具有排放量大、可生化性差、有机污染物成分复杂和盐度高等特点导致处理困难、污染严重[2]。目前印染废水通常采用物化法+生化法进行常规处理[3~5]，利用膜生物反应器（Membrane bioreactor，MBR）/高强度浸没式膜过滤（High-strength submerged membrane filtration，HMF）+反渗透（RO）为代表的双膜法对生化出水进行深度处理，RO产水回用，浓水则由纳管收集排放至下一级污水处理厂[6]。由于印染生产过程中添加了大量无机盐助剂，导致RO浓水含盐量巨高，直接排放一方面会增加下一级污水厂的生化负担，另一方面还会造成无机盐资源的浪费[7]。此外，新疆、山东等多地颁布了限盐政策，因此，对RO浓水中的无机盐资源化利用是印染行业高质量发展的必要趋势[8, 9]。

纳滤技术因对低分子量有机分子的去除率较高且能耗较低，常用于废水中有机物质的去除[10]。但纳滤膜的致密选择层对二价盐也有较高的去除率，这种固有的缺点不可避免地降低了染盐分离效率。传统的超滤膜孔径大致在2~100 nm，对染料的截留不高，且对染料/盐混合物的分离效果较差[11]。卷式超滤膜堆积密度高且运行能耗较低，具有处理效率高、可操作压力高、耐污染性能强和其特殊的截留分子量等优点，能够很好地匹配处理反渗透浓水，去除大部分有机物同时保留大部分无机盐，有望大规模应用于工业化生产领域，如废水处理、分离提取及饮用水处理。卷式膜材料主要有聚砜（PSF）、聚醚砜（PES）、聚偏氟乙烯（PVDF）等。目前对于卷式超滤膜的研究和应用较少，关注度较低，仅有个别产品应用于工业中，如浙江美易膜科技有限公司生产的HDRNF膜和LCRNF膜。但现有产品

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0086
收稿日期：2024-05-15
基金项目：国家重点研发计划（2023YFC3206400）；兵团科技计划项目（2023AB043）
通讯联系人：王海涛，主要从事新型膜材料、工业废水处理及零排放研究，E-mail: wanghaitao@tiangong.edu.cn；
邵伟，主要从事新型膜材料、工业水处理及资源化利用研究，E-mail: shaowei@tiangong.edu.cn

对染料和无机盐的分离效率较低,不能完全满足现阶段分离需求。采用间苯二胺(MPD)和1,3,5苯三甲酰氯(TMC)分别作为水相和有机相溶液,通过界面聚合的方法在聚砜膜表面形成纳米级尺度的聚酰胺层,由此制备的小孔径聚酰胺卷式超滤膜,其孔径介于超滤和纳滤之间,能在保持较高通量的同时实现无机盐与有机小分子的高效分离[12]。该类型膜分离效率高且运行能耗低,匹配印染废水排放量大的特点,可以大规模应用于工业水处理领域,在实现染盐高效回收和循环利用的转化升级方面具有巨大潜力。

用于有机物/盐分离的理想分离膜应表现出完全的盐透过性和彻底的有机物去除性,以实现精确的分离。为了实现超高的分子选择性,不牺牲水通量的同时,应最大限度地通过无机盐,且保留有机分子。在此,利用溶剂化-胺化协同策略,在界面聚合(IP)反应之后,使用短线型胺与膜表面残留的酰基氯化物发生胺化反应,并用乙醇代替水作为二次反应的介质,由于乙醇溶剂化作用,胺化反应残余的短线性胺能够更彻底地质子化,从而在不牺牲自由体积的情况下引入更多的正电基团[13]。此外,乙醇作为二次反应介质可以起到溶剂活化的作用,提高膜渗透通量。本文通过二乙烯三胺(DETA)对聚酰胺层进行胺化处理,并通过调节DETA浓度优化膜表面的荷电性,降低静电排斥效应对截留率的影响,从而提高膜对小分子有机物/无机盐的分离性能。此方法对制备染盐分离、资源回收等应用的超高选择性膜具有重要的指导意义。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚砜(PSf)超滤膜支撑层:山东九章膜技术有限公司;间苯二胺(MPD,99.5%)、樟脑磺酸(CSA,99%)和三乙胺(TEA,99%):上海麦克林生化科技股份有限公司;1,3,5苯三甲酰氯(TMC,99%):北京百灵威科技有限公司;二乙烯三胺(DETA,99%)、正己烷(Hex,98%)、刚果红(CR,分析纯)和乙醇(99.7%):上海易恩化学技术有限公司;硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,上海展云化工有限公司。

电导率测定仪:上海仪电科学股份有限公司;低压通量测试仪:杭州赛菲膜分离技术有限公司。

1.2　膜制备

分别以含有MPD的水溶液和含有TMC的正己烷溶液作为水相溶液和有机相溶液,通过界面聚合反应制备卷式超滤膜。以含有一定浓度DETA的乙醇溶液作为改性溶液进行改性处理。首先将质量分数为0.1%的MPD水相溶液接触膜表面30 s,倒出多余的水相溶液,然后用氮气吹扫以去除膜表面残留的水相溶液。然后将含有质量分数为0.01%的TMC溶液倒入膜表面并接触60 s,最后将不同质量分数(0%,3.5%,4%,5%,6%,7%,8%,10.5%)的DETA溶液与新生的聚酰胺层接触60 s,倒出多余DETA溶液后,在80 ℃的烘箱中热固化处理5 min。所得膜分别命名为M-DETA浓度。最后,将所制备的膜存放在去离子水中供进一步使用和表征。

1.3　测试与表征

1.3.1　膜性能测试:采用错流过滤装置测试膜的纯水通量。运行压力为0.4 MPa,测试温度为(25±1) ℃。按照式(1)计算膜的纯水通量,计算结果保留2位有效数字,

$$F = \frac{Q}{At} \tag{1}$$

式中:F——纯水通量,L/(m^2·h);Q——纯水透过量,L;A——渗透面积,m^2;t——测试时间,h。

采用错流过滤装置测试刚果红(CR)的截留率。进水CR浓度为100 mg/L,运行压力为0.4 MPa,测试温度为(25±1)℃,按照式(2)计算膜对CR的截留率,计算结果保留2位有效数字,

$$R_{CR} = 1 - \frac{C_1}{C_2} \tag{2}$$

式中:R_{CR}——CR截留率,%;C_1——透过液CR质量浓度,mg/L;C_2——进料液CR质量浓度,mg/L。

采用错流过滤装置测试Na_2SO_4的截留率。进水Na_2SO_4浓度为2000 mg/L,运行压力为0.4 MPa,测试温度为(25±1)℃,按照式(3)计算膜对Na_2SO_4的截留率,计算结果保留2位有效数字,

$$R_s = 1 - \frac{C_3}{C_4} \tag{3}$$

式中:R_s——Na_2SO_4截留率,%;C_3——透过液Na_2SO_4质量浓度,mg/L;C_4——进料液Na_2SO_4质量浓度,mg/L。

按照式(4)计算膜对CR/Na_2SO_4的分离度,计算结果保留2位有效数字,

$$N = \frac{R_{CR}}{R_s} \quad (4)$$

式中：N——CR/Na_2SO_4的分离度；R_{CR}——CR截留率，%；R_s——Na_2SO_4截留率，%。

1.3.2 卷式超滤膜表征：采用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱（ATR-FTIR）进行膜表面的化学成分分析。采用场发射扫描电子显微镜（Gemini SEM500，日本）分析膜的表面形貌结构，将待测膜片提前进行烘干，制成大小适合的样品用导电胶粘于样品台上；采用Blatc SCD005型真空离子溅射仪对样品进行喷金，喷金时间为90 s；将制备好的样品放于场发射扫描电子显微镜内并观察膜的微观形貌，设置加速电压为10 kV。利用原子力显微镜（AFM）分析膜表面粗糙度（R_a），扫描区域为5 μm×5 μm。采用全自动接触角测量仪（DSA30S，德国）测量膜的水接触角大小，测试前将样品充分干燥，随后制成大小合适的样品贴在载玻片上，在膜表面滴加1 μL去离子水，使用五点拟合法测定膜表面的水接触角，每个样品测量5次，最后取平均值。采用固体界面Zeta电位分析仪（SURPASS-3，奥地利）评估膜表面的荷电性，将1 mmol/L的KCl水溶液作为电解质溶液，测量不同pH值（3~10）的膜表面流动电位，并记录pH电位曲线，确定样品的等电点（IEP）。

2 结果与讨论

2.1 膜分离性能

Fig.1为不同DETA接枝浓度下胺化-小孔径聚酰胺卷式超滤膜的通量和截留率。由Fig.1可知，当DETA质量分数为0%时，纯水通量为25.1 L/(m^2·h)。当DETA质量分数为5%时，纯水通量达到最大，为54.9 L/(m^2·h)，与M-0相比提高了118%，结果说明接枝DETA可以有效改善膜的水通量。值得注意的是，由于乙醇的高溶解性，以乙醇为DETA接枝的溶剂在促进胺化的同时可以起到溶剂活化的作用，研究普遍认为，活化溶剂对PA层的膨胀和对低分子量PA片段的溶解可以诱导膜通量提升[14, 15]。但是，当DETA的质量分数从5%增加到6%时，水通量出现下降的趋势，这可能是由于当接枝浓度较大时，膜表面过量DETA的接枝引起水传输阻力增加，导致通量下降。但DETA胺化膜的通量均高于M-0膜，这说明DETA的接枝不会破坏原有的PA层结构。此外，M-0膜对硫酸钠的截留率为45.2%，而在接枝DETA后，M-6膜对硫酸钠的截留率仅为3.3%，与M-0膜相比下降了92.7%。硫酸钠截留率的下降可能是因为乙醇具有较高的溶解能力，以乙醇为溶剂产生的溶剂活化作用使低分子量的PA片段溶解，从而导致盐截留下降。而M-0膜和DETA胺化膜对刚果红的截留率始终保持在94%左右，说明胺化过程没有对聚酰胺层造成破坏[14]。此外，当DETA质量分数为5%~7%时，膜的通量截留性能发生了转变。因此，在8种膜中选择M-0，M-5，M-6和M-7膜进行后续表征测试，并通过分析DETA-胺化聚酰胺卷式超滤膜的表面特性及微观结构，明确其通量和截留性能的变化机理。

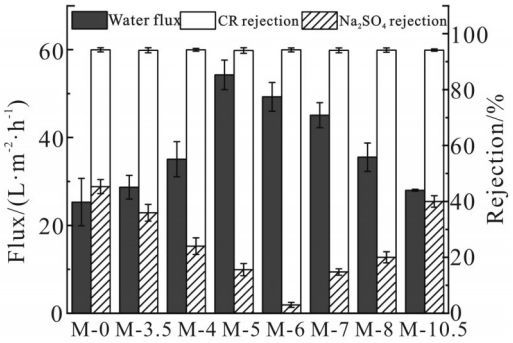


Fig. 1 Water flux and rejection of pristine and DETA-aminated rolled ultrafiltration membranes

2.2 膜表面化学成分分析

Fig.2(a)为所制备卷式超滤膜的ATR-FTIR光谱。由于制备的PA层较薄，可以透过检测到PSf基底的官能团。1237 cm^{-1}处（C—O—C振动）和1585 cm^{-1}处（苯环平面弯曲振动）的特征峰归属于PSf基底。在1542 cm^{-1}（酰胺II，C—N伸缩振动）和1664 cm^{-1}（酰胺I，C—O伸缩振动）处出现的特征峰归因于PA层，以上峰的出现证实了PA层的成功合成[16]。此外，通过分析PA层与PSf基底之间典型峰的相对吸光度比，可以半定量地确定PA的总量，结果如Fig.2(b)所示。利用PA在1664 cm^{-1}处的特征峰和PSf在1237 cm^{-1}，1585 cm^{-1}处的特征峰进行计算。与M-0膜相比，M-5，M-6和M-7膜具有更大的相对吸光度比，并且随着DETA浓度的增加比值逐渐增大，这是由于DETA的NH_2与未反应的酰氯基团进一步发生反应导致PA的量增加，说明DETA成功反应到PA

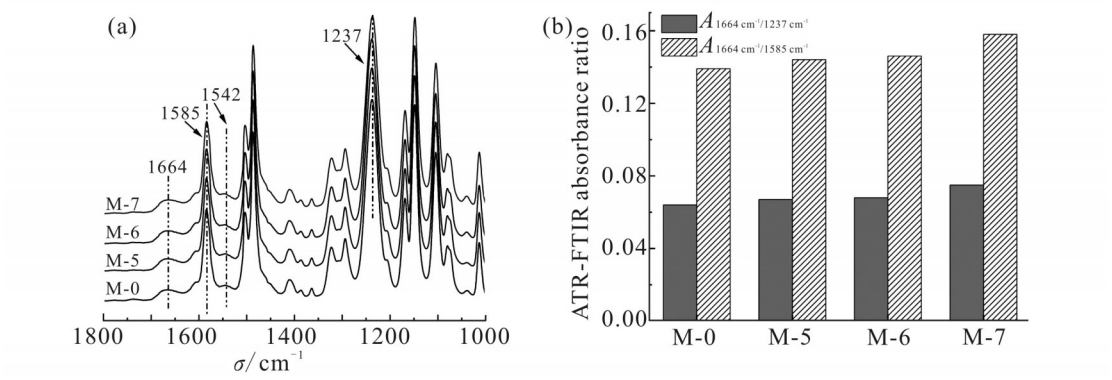


Fig. 2 (a) ATR-FTIR spectra of M-0, M-5, M-6 and M-7 membranes; (b) calculation of the relative absorbance ratio between PA characteristic absorption peaks (1664 cm^{-1}) and PSf characteristic absorption peaks (1237 cm^{-1} and 1585 cm^{-1})

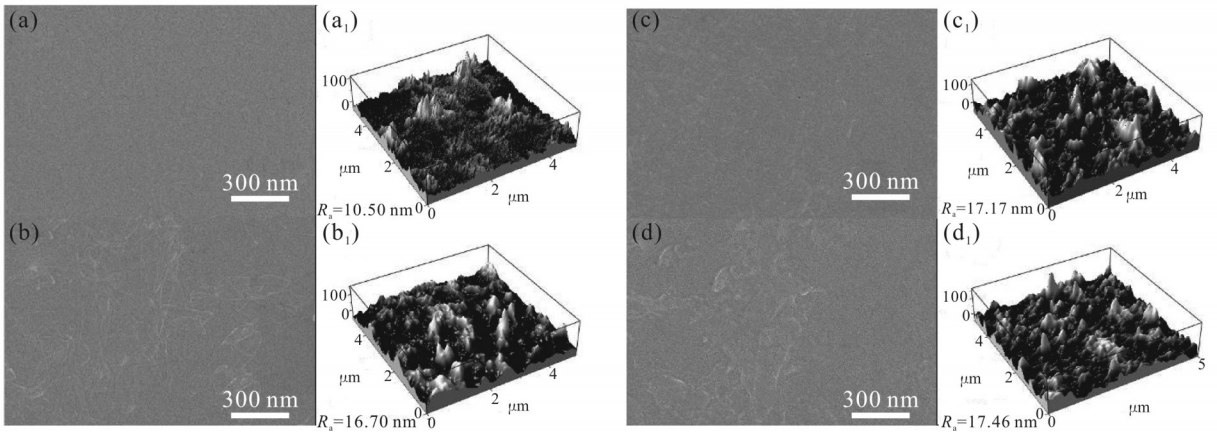


Fig. 3 SEM and AFM images of pristine and DETA-aminated rolled ultrafiltration membranes: (a) M-0; (b) M-5; (c) M-6; (d) M-7

层,并且随着浓度的增加反应程度更高。

2.3　膜形态分析

通过扫描电镜表征了M-0膜与DETA胺化膜的表面形貌。Fig.3(a, b, c, d)为M-0,M-5,M-6和M-7的膜表面扫描电镜图,Fig.3(a_1, b_1, c_1, d_1)为表面粗糙度图像。与M-0膜相比,不同浓度的DETA接枝后膜表面出现了颗粒结构,且对比Fig.3(b, c, d)发现,随着DETA浓度的增加,膜表面的颗粒结构增多,且粗糙度逐渐增大,由10.50 nm提升至17.46 nm。这是因为DETA的氨基能够与膜表面残留的酰氯基团继续反应使聚酰胺网络持续生长,导致PA层形态发生了细微的变化。粗糙度增大也增加了水渗透面积,有利于水通量的提升。其中,M-7膜表面的颗粒结构最为明显,而Fig.1表明M-7膜的通量开始下降,这是因为当DETA接枝浓度较大时,过量DETA在膜表面的接枝使膜的水渗透阻力增加,最终导致水通量下降。

2.4　膜表面性质分析

采用水接触角测试来评估膜表面的亲水性。Fig.4为DETA质量分数分别为0%,5%,6%和7%的胺化-聚酰胺卷式超滤膜的水接触角。由图可知,当DETA浓度为0%时,膜的水接触角为74.8°。随着DETA浓度从0%增加到7%,水接触角从74.8°下降为58.9°,说明随着DETA接枝溶液浓度提高,膜表面的亲水性增强[17]。这是因为DETA接枝能够在膜表面引入亲水性氨基,且随着DETA接枝量的增加,接

枝到膜表面的氨基增多，导致膜的亲水性增强，亲水性增加可以增强膜对水分子的吸引力，从而有效提升水渗透性[18, 19]。然而，上文中提到M-5膜的通量最高，这是因为当DETA浓度较高时，会残留在膜表面并发生聚集，堵塞膜表面的水通道，增大水传输阻力。当过量DETA接枝产生的水传输阻力大于亲水性带来的正面影响时，水通量呈现出下降趋势，但M-10.5膜的水通量仍然大于M-0膜，这说明膜表面DETA的接枝对提升膜通量起到积极作用。

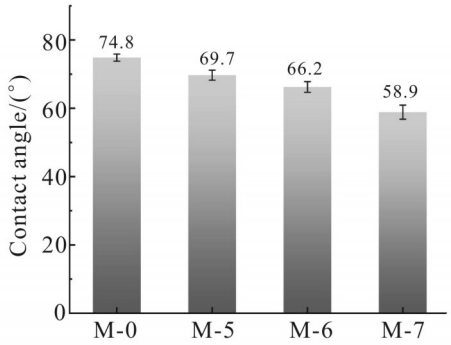


Fig. 4 Contact angles of pristine and DETA- aminated rolled ultrafiltration membranes

聚酰胺膜对无机盐的分离效果受道南效应的影响，具负电性的膜表面会阻碍阳离子通过膜[20, 21]。因此，为了明确膜表面电荷性质，采用Zeta电位分析仪对DETA胺化-小孔径聚酰胺卷式超滤膜表面的荷电性能进行分析。Fig.5为M-0膜和DETA质量分数分别为5%，6%和7%的胺化膜在不同pH值下的Zeta电位图。由图可知，当DETA质量分数为0%时，膜的等电点为4，说明在没有负载DETA时，膜表面的荷负电性较强。随着DETA质量分数的增加，等电点向右偏移，膜表面的正电荷逐渐增加，同时膜表面电负性减弱，与2.2部分的ATR-FTIR结果相一致。此外，当DETA质量分数达到7%时，膜表面甚至接近电中性（等电点为6.9），说明DETA成功接枝到膜表面后有效改变了膜表面的荷电性。

DETA是含有1个伯胺和2个仲胺基团的短线性胺，DETA通过与残留的酰氯基团反应接枝到膜表面，抑制酰氯水解的同时，膜表面引入更多氨基，增加了膜表面的正电荷密度[22]。当膜表面的正电荷和负电荷平衡时，膜表面呈电中性。除此之外，随着DETA浓度的增加，膜在整体上只是接近电中性，仍然表现出负的Zeta电位，这表明膜表面有带负电荷和带正电荷的基团。换句话说，并不是所有的酰氯均与DETA反应。随着膜荷正电的增强，道南效应对二价盐（硫酸钠）截留率的影响降低，导致二价盐的截留率下降。但DETA胺化-聚酰胺卷式超滤膜对硫酸钠的截留率最低时对应的DETA浓度却不是最接近电中性的7%，当DETA质量分数为5%，硫酸钠的截留率已经达到最低，为3.3%。而此时膜表面依然呈电负性（等电点为5.9），这是由于膜表面负电性的减弱以及乙醇的溶剂活化作用导致PA层的溶胀和小的PA片段的溶解，道南效应和孔道筛分的协同作用导致硫酸钠的截留大幅度下降。而当DETA浓度持续增加时，膜表面大量的DETA聚集会使膜变得更致密，因此，在过滤过程中受到孔道筛分效应的影响，导致M-7膜通量的下降以及硫酸钠截留率的提升。

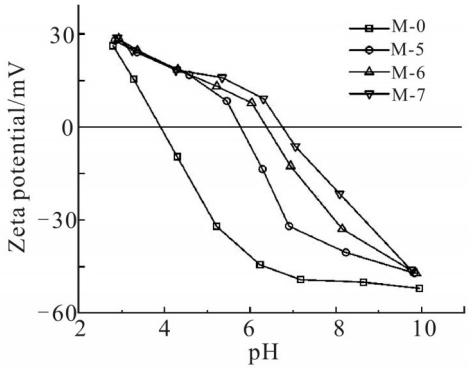


Fig. 5 Zeta potential of polyamide rolled ultrafiltration membranes (DETA concentrations of 0%, 5%, 6% and 7%)

2.5 膜的运行稳定性分析

对原始M-0膜和DETA胺化膜（M-6）进行了稳定性测试，结果如下图所示。Fig.6(a)和Fig.6(b)为M-0膜和M-6膜在240 min内通量和截留率的变化情况。结果表明，M-0膜在240 min内对CR和Na_2SO_4的截留率趋于稳定，通量从最开始的25.12 L/($m^2 \cdot h$)下降到了19.25 L/($m^2 \cdot h$)，通量下降率(R_t)为23.37%。这表明膜在长时间的过滤中会导致通量下降，可能是因为膜在施加压力的运行过程中逐渐被压实而导致通量下降，同时，在持续运行过程中，进水中有机物造成的膜污染会导致膜孔堵塞，从而导致通量下降和截留率提升。相比之下，M-6膜的通量在240 min内从50.12 L/($m^2 \cdot h$)下降至47.36 L/($m^2 \cdot h$)，R_t值为5.51%，远低于M-0膜。R_t值的降低是

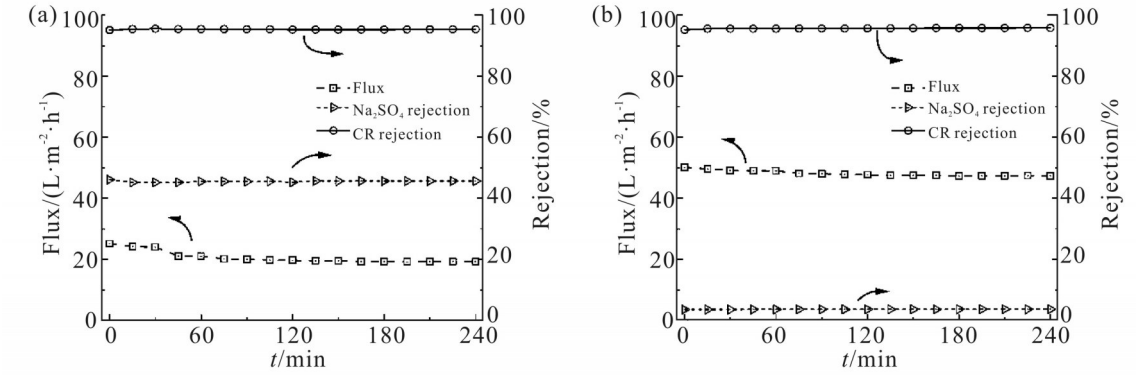


Fig. 6 Flux and rejection rate of (a) M-0 and (b) M-6 membrane changed within 240 min

由于M-6膜表面提升的亲水性使有机物不容易沉积在膜上,从而提高了膜的抗污染性能。一般来说,初始通量越高越容易造成严重的膜污染,M-6膜的初始通量几乎是M-0膜的2倍,但R_i值依然较低,这说明M-6膜的抗污染能力得到了大幅度的提升。由于进水中有机物浓度较高容易造成膜污染从而引起膜性能下降,因此,抗污染性的提升对用于染盐分离的卷式超滤膜性能的保障极其重要。

2.6　实际应用中膜分离性能

由于M-6膜在具有较高通量的同时具备较高的染料-盐分离性能,因此,将M-6膜用于实际RO浓水的分离,并与2种商业纳滤膜的分离性能进行对比分析。Fig.7为NF-8膜、LCRNF膜及M-6膜对实际RO浓水中COD和无机盐的分离情况。在实际处理RO浓水时,对COD的截留率为77%,对无机盐的截留率为23%,分离度为3.4。值得注意的是,COD的截留率高于NF-8膜和LCRNF膜,但无机盐的截留率均低于二者。此外,M-6膜对RO浓水中COD的截留率低于对刚果红的截留率(94%)。这可能是因为RO浓水中成分复杂,不止有1种小分子有机物,对于相对分子质量低于刚果红的小分子有机物,DETA胺化小孔径聚酰胺卷式超滤膜对其的截留率会有所下降。除此之外,值得注意的是,印染废水经过生化处理后,大多数有机染料被降解成相对分子质量更低的小分子有机物。严格意义上讲,RO浓水中的小分子有机物要比一般有机染料的相对分子质量小。因此,在处理RO浓水时,对COD的截留率会低于预期。同时,M-6膜对RO浓水中无机盐的截留率高于对硫酸钠的截留率。RO浓水中的无机盐以硫酸钠为主,截留率理论上应当无明显差异,但事实上,RO浓水中COD含量高,会导致膜孔堵塞,增加膜对无机盐的截留率。综上所述,实际应用环境比实验室复杂得多,实际应用中的DETA氨化小孔径聚酰胺卷式超滤膜对COD/无机盐的分离效果会有一定损失,但与NF-8膜和LCRNF膜对比,提高了对COD的截留率,并且整体的分离性能并无明显下降,在实际应用阶段还需继续优化参数以发挥膜性能的最优化。

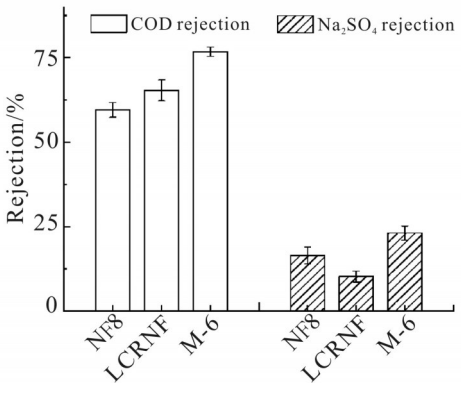


Fig. 7 Separation performance of M- 6 membrane compared to commercial NF8 and LCRNF membranes

3　结论

本文采用溶剂化-胺化协同策略通过二次界面聚合法将短线型胺单体二乙烯三胺(DETA)接枝到聚酰胺卷式超滤膜表面,对聚酰胺层进行胺化处理,制备了电中性聚酰胺卷式超滤膜。结果表明,DETA的成功接枝有效降低了膜表面的电负性,提高了对小分子有机物-无机盐的分离性能,使M-6膜在0.4

MPa下的CR/Na_2SO_4的分离度达到31.1。此外，乙醇的溶剂活化作用以及胺化膜表面的高亲水性，使M-5膜的通量比M-0膜增长了118%。在长期运行中，M-6膜在240 min后的通量衰减率仅为5.51%。综上，DETA的接枝可以通过精确控制膜表面正负官能团的比例得到一系列电中性膜，并通过道南效应和孔道筛分的协同作用有效提升染/盐分离性能。此外，膜表面亲水性的增强在提升渗透通量的同时能够有效改善膜的运行稳定性。制备出的卷式超滤膜具备优异的可操作条件，能够更好地匹配处理反渗透浓水，该方法为聚酰胺卷式超滤膜的性能优化提供了有效指导。

参考文献：

[1] 杜梅梅. 印染废水及其处理技术应用现状概述[J]. 广东化工, 2022, 49(15): 155-157.
Du M M. Overview of printing and dyeing wastewater and its treatment technology application status[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(15): 155-157.

[2] 李忠华, 常娜, 许以农, 等. 芬顿法处理印染废水小孔径超滤膜浓缩液[J]. 环境工程学报, 2024, 18(1): 41-50.
Li Z H, Chang N, Xu Y N, *et al*. Fenton process treating small pore- sized ultrafiltration membrane concentrate of printing and dyeing wastewater[J]. Chinese Journal of Enviromental Engineering, 2024, 18(1): 41-50.

[3] Huang L L, Li Z Y, Luo Y, *et al*. Low- pressure loose GO composite membrane intercalated by CNT for effective dye/salt separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117839.

[4] 许丹, 李成才, 刘国金, 等. 芬顿氧化技术在膜上的应用现状[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6): 175-181.
Xu D, Li C C, Liu G J, *et al*. Application status of Fenton oxidation technology in membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 175-181.

[5] Amini B, Otadi M, Partovinia A. Statistical modeling and optimization of Toluidine Red biodegradation in a synthetic wastewater using Halomonas strain Gb[J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2019, 17: 319-330.

[6] 李忠华, 王海涛, 陈董根, 等. 高强度浸没式膜过滤的中试优化研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(5): 89-97.
Li Z H, Wang H T, Chen D G, *et al*. Pilot test optimization research of high- strength submerged membra filtration[J]. Membrane Science and Technology, 2023, 43(5): 89-97.

[7] 王岩, 王奇梁, 许以农, 等. 电渗析用于印染废水膜浓缩液盐回用工艺研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(3): 122-128.
Wang Y, Wang Q L, Xu Y N, *et al*. Application of electrodialysis in reuse of salt in membrane concentrate printing and dyeing wastewater[J]. Membrane Science and Technology, 2022, 42(3): 122-128.

[8] 廖琪琪, 李成才, 刘国金, 等. 聚四氟乙烯膜的亲水改性研究进展及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 162-168.
Liao Q Q, Li C C, Liu G J, *et al*. Progress and application of hydrophilic modification on polytetrafluoroethylene membrane [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 162-168.

[9] Ewuzie U, Saliu O D, Dulta K, *et al*. A review on treatment technologies for printing and dyeing wastewater (PDW) [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103273.

[10] Moradihamedani P. Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79: 2603-2631.

[11] 赵丹. 膜分离技术应用于印染废水回用处理的价值探讨[J]. 资源节约与环保, 2020(5): 92.
Zhao D. Discussion on the value of membrane separation technology applied to the reuse treatment of printing and dyeing

wastewater[J]. Resources Economization & Environmental, 2020 (5): 92.

[12] Feng X Q, Peng D L, Zhu J Y, *et al*. Recent advances of loose nanofiltration membranes for dye/salt separation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 285: 120228.

[13] Tang M J, Liu M L, Li L, *et al*. Solvation-amination-synergy that neutralizes interfacially polymerized membranes for ultrahigh selective nanofiltration[J]. Aiche Journal, 2022, 68: e17602.

[14] Shi M Q, Yan W T, Dong C X, *et al*. Solvent activation before heat- treatment for improving reverse osmosis membrane performance[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117565.

[15] Li Y F, You X D, Li R L, *et al*. Loosening ultrathin polyamide nanofilms through alkali hydrolysis for high- permselective nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 637: 119623.

[16] Zhao Y Y, Huo X W, Jing Z J, *et al*. Investigation of the antifouling behavior based on polyamide reverse osmosis membrane with different surface charges regulated by polyvinyl alcohol[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13: 115136.

[17] 邱佩, 马文中, 彭辉, 等. 支撑层与亚胺化条件对聚酰亚胺纳滤膜结构和性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37 (10): 1-8.

Qiu P, Ma W Z, Peng H, *et al*. Influence of the support layer and imidization conditions on the structure and performance of polyimide nanofiltration membrane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(10): 1-8.

[18] 黄小华, 刘冬青, 蔡思洲, 等. 儿茶酚-聚乙烯亚胺原位化学沉积聚偏氟乙烯杂化膜的制备及染料过滤性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(12): 122-130.

Huang X H, Liu D Q, Cai S Z, *et al*, Hybrid membrane of catechol- polyethyleneimine in- situ deposition in polyvinydene fluoride matrix for dyes filtration[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12): 122-130.

[19] 杨静, 魏永明, 贾宇翔, 等. 改性逆热致相分离法制备亲水性聚醚砜超滤膜及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(9): 81-89.

Yang J, Wei Y M, Jia Y X, *et al*. Preparation and properties of hydrophilic polyethersulfone ultrafiltration membrane by modified RTIPS[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(9): 81-89.

[20] 吴雪梅, 贺高红, 顾爽, 等. 磺化——制备聚合物荷电膜材料的有效方法[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 10-13.

Wu X M, He G H, Gu S, *et al*. Sulfonation- a promising method for preparation of polymer charged membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(4): 10-13.

[21] Ortiz- Albo P, Ibañez R, Urtiaga A, *et al*. Phenomenological prediction of desalination brines nanofiltration through the indirect determination of zeta potential[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 746-753.

[22] Li Q, Liu Y H, Jia Y L, *et al*. High performance Li^{+}/Mg^{2+} separation membrane by grafted short chain amino- rich monomers[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 677: 121634.

Preparation and Performance of Diethylenetriamine Aminated Polyamide Rolled Ultrafiltration Membranes for Dye and Salt Separation

Yingying Zhao[1], Wenjie Chen[2], Zhonghua Li[2], Na Chang[3], Xiaoxu Zhao[2], Peng Liu[4], Donggen Chen[4], Wei Shao[3], Haitao Wang[1]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. College of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 4. Zhejiang Jinmo Environmental Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, China*)

ABSTRACT: At present, the integrated wastewater of the printing and dyeing industry is treated by the double membrane method and the produced water is directly reused, and the resource utilization of inorganic salts in concentrated brine containing higher pollutants has received more and more attention. The rolled ultrafiltration membranes show good application prospects for the separation of inorganic salts from organic matters in the concentrated brine of dyeing and printing due to their suitable pore size. In this study, the polyamide layer was aminated by grafting diethylenetriamine (DETA) onto the surface of polyamide rolled ultrafiltration membranes through a synergistic solvation-amination strategy, which results in 94% retention of Congo red (CR) and as low as 3% of Na_2SO_4 at 0.4 MPa, with a CR/Na_2SO_4 separation of 31.1. In addition, compared with the original membrane, the flux of the modified rolled ultrafiltration membrane is enhanced to 54.5 L/($m^2 \cdot h$), with an increase of 118%, to achieve efficient separation of inorganic salts and organic small molecules. The experimental results provide a reference for the preparation of high- performance rolled ultrafiltration membranes for dye- salt separation, and provide a better pretreatment for the process of resource utilization of inorganic salts in printing and dyeing concentrated brine.

Keywords: amination; polyamide rolled ultrafiltration membrane; dye- salt separation; printing and dyeing concentrated brine