

中国膜科学技术的创新进展

徐南平¹,高从堦²,金万勤¹

(1. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室,南京 210009; 2. 杭州水处理技术研究开发中心,杭州 310012)

[摘要] 膜技术可在温和、低成本条件下实现物质分子水平的分离,已成为当代解决人类面临的能源、水资源、环境等领域重大问题的共性技术,受到各国政府高度重视。近年来,随着政府的大力支持与科研院校的持续研发,中国膜领域取得了突飞猛进的发展。本文总体回顾我国膜科学技术的发展历程,从膜设计、制备与应用的基础研究与产业应用角度,简要概括我国近10年来在水处理膜、渗透汽化膜、气体分离膜、离子交换膜、无机膜、膜反应器、新型膜方面取得的创新进展,并展望未来的研究方向与发展目标。

[关键词] 膜分离;中国;研究进展

[中图分类号] P747 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)12-0004-06

1 前言

膜技术是材料科学和过程工程科学等诸多学科交叉结合、相互渗透而产生的新领域,是当代新型高效的共性技术,特别适于现代工业对节能降耗、低品位原材料再利用和环境治理与保护等重大需求,成为实施可持续发展战略的重要组成部分。膜分离技术推广应用的覆盖面在一定程度上反映出—个国家过程工业、能源利用和环境保护的水平。

我国膜技术研究始于20世纪50年代。1958年,中国化学研究所研发出我国第一张膜——聚乙烯醇离子交换膜^[1]。20世纪初,中国海洋大学闵学颐教授和中科院化学所朱秀昌先生带领的研究小组开始探索研究反渗透膜,经1967年全国海水淡化会战,首次制备出我国的反渗透(RO)膜——醋酸纤维素膜,为我国膜科学技术发展打下了良好的基础。20世纪70年代,中国膜技术进入了早期发展阶段,膜与膜相关产业得到初步发展,如电渗析,反渗

透,超滤和微滤等。在20世纪80年代,发展步入繁荣期,新的膜材料不断涌现,新的应用领域持续拓展。膜法水处理技术被投入使用,如海水淡化、纯水生产、液体提纯和浓缩等。同时,气体分离膜也得到较快发展,富氧和N₂/H₂分离膜工艺进入工程化阶段。渗透汽化,膜蒸馏,无机膜和膜反应器也进入研究阶段。20世纪90年代,我国膜研究进入快速发展时期,对膜材料与膜过程展开了大量研究。其中,无机膜的开发开始进入商业化阶段,被成功应用于传统化工产业及生物工程等各个行业。从21世纪初,中国膜研究人员在膜领域取得了长足的进步。面向我国在水资源、能源、传统工业技术改造等方面的重大需求,研究紧密围绕“膜的功能与膜及膜材料微结构的关系、膜及膜材料的微结构形成机理与控制方法、应用过程中的膜及膜材料微结构的演变规律膜领域”三个关键科学问题展开,通过对膜及膜材料微结构与膜功能性质和制备过程关系的研究,初步建立了面向应用过程的膜材料设计与制备理论框架,形成了一系列具有自主知识产权

[收稿日期] 2014-10-09

[基金项目] 国家“973”项目(2003CB615700,2009CB623400)

[作者简介] 徐南平,1961年出生,男,安徽桐城市人,教授,博士生导师,主要从事无机膜及膜过程领域研究;E-mail:npxu@njtech.edu.cn

权、性能达到国际先进水平的膜材料与膜过程,在水处理膜、透汽化膜、气体分离膜、离子交换膜、无机膜、膜反应器、新型膜的理论和应用研究方面取得了重要的创新进展,为我国的节能减排与传统产业改造作出了突出贡献。

2 我国膜领域代表性研究进展

目前,中国有超过100个高校与研究院所从事膜科学技术研究,其中大约30个研究团队活跃在国际学术前沿。这些年来,我国在分离膜领域取得的巨大进步离不开中国政府的大力支持,包括国家的“973”计划、“863”计划、自然科学基金等。自2003年起,膜领域的研究得到了我国连续两期“973”计划的资助(“面向应用过程的膜材料设计与制备基础研究”: No. 2003CB615700, 2003—2008; No. 2009CB623400, 2009—2013),极大地提升了我国膜科学技术的基础研究水平。此外,国外知名膜企业不断进入中国市场,众多本土膜公司也相继建立,拥有近1000家膜公司,其中超过300个膜制造厂家。这些膜企业对中国的膜工业发展起到了显著的推动作用,缩短了中国与发达国家的技术差距。

2.1 水处理膜

目前,中国最大的膜产品是用于水处理的超/微滤膜。非溶剂致相分离法(NIPS)和热致相分离法(TIPS)是用于制备多孔聚合物MF/UF(微滤/超滤)膜最主要的两种方法。通常,通过NIPS方法制备的MF/UF膜具有较大的指状孔,但其孔径大小不均一。经由TIPS方法制备的MF/UF膜具有均匀的孔径和良好的机械强度。最近浙江大学研究人员在国际上首次研制出编织管增强型复合聚氯乙烯(PVC)中空纤维超滤膜制备技术^[2],解决了超滤涂层与编织管界面结合强度差的难题并得到全海绵结构膜层,实现了抗污染、高通量、长寿命PVC复合超滤膜规模化生产,年产量 $4\times 10^6\text{ m}^2$,成功用于自来水、海水淡化预处理等大型工程,实现了产品出口,应用总规模达到日产净水 $5\times 10^5\text{ 万 m}^3$,年产值5.5亿人民币。国内最大的超滤膜生产厂家——海南立升公司,在海口建有全球最大的超滤膜生产基地之一,年产 $3\times 10^6\text{ m}^2$ PVC和聚偏氟乙烯(PVDF)毛细管式超滤膜,稳居世界前列。2010年,立升承担了上海世博会世博园区全部直饮水设施的建造和维护工作,为来自全球的约7000万名游客提供高标准

的直饮水。此外,PVDF中空纤维超滤膜被广泛地应用于不同的领域,如膜生物反应器(MBR)系统。近年来,国内首次研制出TIPS法PVDF膜的规模化制备技术^[3],PVDF膜产品的产业规模增长到2013年的 $1\times 10^6\text{ m}^2$ 产能,占比由约5%提高至约10%。膜产品已在40多个工程项目中得到应用,其中重大工程主要有唐山国丰钢铁有限公司 $3\times 10^4\text{ t/天}$ 市政污水回用工程、山西太原钢铁集团 $3\times 10^4\text{ t/天}$ 炼钢废水回用工程、内蒙古大唐国际呼和浩特热电有限责任公司 $2\times 10^4\text{ t/天}$ 中水回用工程,以及中国最大市政中水回用超滤部分——北京未来科技城 $8\times 10^4\text{ t}$ 再生水厂一期项目。

我国用于海水淡化方面的膜产品已具备1万只8040膜组件的年生产能力,其宏观分离性能达到国际先进水平:与国际主流产品相比,在通量($42\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$)和脱盐率(99%)相当的前提下,膜产品价格低50%以上,已在日产万吨级的项目中,进行了示范和应用。另外,还自主设计制备了抗污染反渗透膜(FR8040),并成功应用于上海焦化厂、国电大连开发区热电厂等中水回用项目,运行时间已超过12个月,运行状态良好,系统脱盐率达到97.5%以上,水通量大于 $40\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 。产水达到用户标准,膜性能稍优于国外同类产品,推广应用装置47余套。

水处理膜在实际应用中的关键问题之一是膜污染。例如,在膜生物反应器(MBR)系统中,膜表面形成的生物污染层,会显著降低膜产品的分离性能和使用寿命。为了提高多孔膜的亲水性和防污性能,浙江大学开发了一系列聚合物膜表面改性方法,包括聚合物接枝、等离子体处理、共聚、大分子固定化等^[4-6],有效地降低了生物污染。例如,针对疏水的PVDF膜材料,采用共混方法,两亲高分子组分在成膜过程中,亲水链段会富集到水凝固浴及膜的表面,疏水链段“锚定”在膜表面,防止亲水分子流失^[7]。再如,将两性离子单体、纳米颗粒(分子筛、碳纳米管、 TiO_2)、磷脂抑菌剂等引入到聚酰胺膜中,获得抗污染超低压的反渗透、纳滤混合基质膜材料^[8]。

2.2 渗透汽化膜

渗透汽化是近年膜科学研究中最活跃的领域之一,在分离液体混合物,尤其是痕量、微量物质的移除,近、共沸物质的分离等方面具有独特优势。20世纪90年代,清华大学在我国首次实现渗透汽化

有机膜(聚乙烯醇,PVA)的工业化应用。目前在我国建立了50多套有机膜渗透汽化脱水工业工程。其中,渗透汽化乙醇脱水技术与传统的恒沸精馏脱水技术相比,节能60%以上,为国家节能和传统工业技术改造做出了贡献^[9]。2009年,南京工业大学实现了我国分子筛膜的规模化生产,建成年产12万根管式支撑体工业化生产线和10 000 m²/年的规模化生产线,开发出万吨级有机溶媒脱水成套装置,其价格是国外同等技术的50%左右,具有明显的技术经济优势。该技术先后推广有机溶媒脱水工业装置近40套,年处理量达7×10⁴ t,占有国内分子筛膜脱水市场的90%以上。与传统片碱脱水和分子筛吸附等脱水工艺相比,实现了废液、废渣零排放,节约分离成本50%以上。此外,还在国际上首次实现了渗透汽化有机-无机复合膜的规模化制备,建成年产1 000 m²的规模化生产线,膜产品性能优于国际主流渗透汽化优先透有机物膜产品,尤其在通量方面具有显著优势。已建成渗透汽化优先透有机物工业示范装置,在白酒提纯、油气回收等多个领域实现工业应用。

2.3 气体分离膜

为了解决CO₂的排放问题,我国开展了面向节能减排的膜材料与膜过程研究工作。在973项目的资助下,首次合成了6个系列15种新型共聚聚酰亚胺,均具有较好的气体分离性能,其中,2'-双(3,4-二羧酸苯基)六氟丙烷二酐与2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺、1,3-苯二胺、2,6-二氨基甲苯共聚聚酰亚胺的气体分离性能接近或突破了CO₂/CH₄分离体系的Robeson上限^[10-12]。中国科学院大连化学物理研究所与中国海洋石油总公司合作,将膜分离技术用于分离低品位天然气中CO₂,回收甲烷、轻质油及液化气,总投资近500万人民币,年处理天然量为1 360×10⁴ NM³,解决了单井气田气源不稳定、CO₂含量高(80%以上)、含重烃及砒油等技术难点,研发出直接处理油井气的成套工艺及装置,于2006年10月28日在中国石油天然气股份有限公司海南福山油田一次开发成功并即投入生产使用。该装置是目前国内唯一一套膜分离技术用于CO₂分离装置,也是目前世界上同类装置中处理CO₂含量最高的天然气膜法处理装置。最近,基于含醚氧基团聚酰亚胺膜材料,研究人员采用干湿法相分离纺制出中空纤维膜,开发了工业级分离CO₂中空纤维和平板膜卷式组件,组件有效膜面积为4.5 m²和5 m²,并制备

出CO₂中空纤维膜分离器,为国内首创,渗透性能优于国外产品。

2.4 离子交换膜

在离子交换膜方面,中国科学技术大学开发了四大系列(溴化聚苯醚系列、氯乙酰化聚合物系列、共混系列和多硅共聚物系列)20余种离子膜产品和一种新型卷式扩散渗析膜组件,建成了年产1×10⁵ m²的均相离子膜生产线,填补了国内均相离子膜产业化的空白,膜产品实现出口。在化工、冶金、特种金属加工等领域得到广泛应用,2003年至今推广使用膜面积达7.35×10⁵ m²,打破了以日本和美国为首的国家对我国的技术封锁和价格垄断。中国拥有世界上最大的氯碱行业,规模达到每年3.5×10⁷ t。离子膜是氯碱工业核心设备电解装置的核心部件。2010年,东岳集团100%国产化的全氟离子膜在万吨级规模氯碱生产装置上获得成功应用。该成果打破了我国氯碱工业长期受制于人的历史,使我国氯碱工业从此走上了健康发展的道路。

2.5 无机膜

除了有机膜,在中国也有许多科研机构致力于无机膜的研究。其中,陶瓷膜因具有优异的化学稳定性、机械稳定性和热稳定性能,在化工、石化、制药、生化等过程工业中获得了成功应用,成为我国膜领域最有国际竞争力的膜品种之一。南京工业大学膜科学技术研究所将陶瓷膜过程的设计从以工艺设计为主推进到膜材料微结构的设计,将膜制备技术从以经验为主推进到定量控制的水平。建成了陶瓷膜规模化生产线,提升了陶瓷膜产品的国际竞争力,在中药澄清、生物发酵液净化、石油化工、环保等领域得到了广泛应用。生产出三种材料(氧化铝、氧化锆和二氧化钛)、十几种规格的陶瓷超/微滤膜产品。陶瓷膜生产规模全国最大,世界前三,占中国市场的60%以上,极大地推动了我国陶瓷膜产业的发展。陶瓷膜产品与国外产品相比具有更高的分离性能与运行稳定性。陶瓷膜产品推广近1 000个工程,产品出口到美国、德国、加拿大等55个国家。用户涉及国有特大型企业、上市公司、大型民营企业及研究开发单位等,累计创造直接经济效益10多亿元,间接经济效益100多亿元。例如,陶瓷膜应用于印钞废水,可回收废水和有价值的染料;氧化锆膜处理钢铁厂产生的大量油包水乳液,油的截留率可达99.9%,水的回收率超过90%,工艺稳定运行10多年,超过20个钢铁厂采用

了该技术。多孔陶瓷膜的另一个重要应用是在生物工程,如肌苷提纯。与传统技术相比,采用陶瓷膜技术肌苷回收率从85%提高至90%以上,降低了生产过程中酸、碱的消耗,减少了70%的废水排放。

多孔金属作为一种颇具潜力的工程材料引起了研究者广泛关注。中南大学开发了一系列多孔Ti-Al系和Fe-Al合金多孔膜,并应用于TiCl₄和Zn-SO₄生产。例如,Ti-Al合金多孔膜应用于粗TiCl₄原料的固液分离过程中,表现出使用周期长、过滤通量大、分离精度高的突出优势。最大孔径为17 μm的Ti-Al过滤管,其通量可长期稳定在8.17 m³/m²·h左右,TiCl₄透过清液的固体含量稳定在0.1%左右,完全满足工厂要求。通过该项目的实施,每吨电解锌可节约6 kg 锌粉;过滤后,新液品质显著提高,0#锌的产率将显著提高,经济效益和社会效益显著。

2.6 膜反应器

膜反应器是将膜分离技术与反应过程相结合、实现反应产物或催化剂原位分离的一种新技术,被认为是影响化工与石油化工未来的重要研究领域之一。南京工业大学将陶瓷膜分离技术与催化反应技术耦合,实现了纳米催化剂的循环使用。该技术对纳米催化剂的工程应用具有重要的作用,可应用于大部分非均相催化领域,对传统催化反应技术的改造具有重要影响。将陶瓷膜反应器用于钛硅分子筛催化环己酮氨肟化制环己酮肟的反应中,通过陶瓷膜截留钛硅分子筛催化剂,构建反应与分离耦合系统,有效解决了催化剂的循环利用问题,缩短了工艺流程,实现了生产过程的连续化。在巴陵石化建成3套7×10⁴ t/年的钛硅分子筛催化环己酮氨肟化制环己酮肟的生产装置,在石家庄建成1套1×10⁵ t/年的生产装置,反应的转化率和选择性均大于99.5%,膜渗透液中催化剂含量小于1 ppm(1 ppm=10⁻⁶),最终产品己内酰胺的质量达到优级品,该工艺已连续稳定运行5年。这是全球第一套大规模的反应-陶瓷膜分离耦合系统,标志着我国反应-膜分离耦合技术处于国际前列。

20世纪90年代以来,离子电子混合导体(MIEC)材料被广泛研究。近年来,提出了具有“协同效应”的多相混合导体膜材料的设计策略,建立了耐CO₂气氛、耐还原气氛、高通量的新型混合导体材料的设计与制备方法;提出了具有组成梯度与孔结构梯度的混合导体复合膜的设计策略,采用协同

收缩的思想及开发旋转喷涂技术制备了管式担载超薄致密膜。建立了具有自主知识产权的CO₂有效利用及纳米催化与膜分离耦合的综合流程,为工程化奠定了坚实地理论基础^[13]。

2.7 新型膜

新材料、新结构的不断涌现为分离膜的精密制备提供了新的机遇。过去十年中,我国的新型膜得到了迅速发展。四川大学开发了温度响应膜、pH响应膜、分子或离子识别膜以及仿生离子通道膜等具有环境响应调控功能的新型智能化膜材料设计与制备方法,制备出高性能环境响应型亲和分离膜以及环境响应型控制释放膜^[14-17]。南京工业大学提出了基于嵌段共聚物选择性溶胀获得均一孔道的方法。将两亲嵌段共聚物作为膜基材,在溶剂退火形成规整分相结构后,采用选择性溶剂,对分散相溶胀成孔,获得孔径均一、孔道垂直的多孔结构^[18-20]。有序介孔材料、多孔配位框架材料、金属-有机骨架体和共价有机框架材料等具有分子尺寸的孔径,可以通过分子筛分实现对不同尺寸物质的选择性截留,在催化、分离、气体储存、传感以及手性拆分等相关的领域具有重要的应用前景。通过新型晶种方法的开发以及metal organic fram (MOF)膜在气体、液体分离方面的应用研究,建立了基于金属有机骨架的高精度分离膜的设计与制备方法^[21-24]。此外,石墨烯作为一种由单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的碳质新材料,因其厚度超薄、机械性能超高等诸多特性,可用于制备兼具高通量与高选择性的新型膜材料,并提高膜材料的稳定性与使用寿命。最近,南京工业大学在多孔陶瓷支撑体上成功制备出氧化石墨烯/陶瓷复合膜^[25],在渗透汽化脱水方面展现出良好的应用前景。

3 结语

近10年来,我国通过对膜材料设计、制备与应用的深入研究,形成了一系列具有自主知识产权、性能达到国际先进水平的膜材料体系。反渗透膜、PVC、PVDF膜等水处理膜缩短了与国际水平的差距;在分子筛膜、有机-无机复合膜、致密膜反应器等赶超了国际先进水平;金属合金膜、智能膜等新型膜引领了国际膜材料的发展。通过解决高性能膜材料的微结构控制与过程应用的关键技术问题,突破了产业化的技术瓶颈,在水资源、能源、环境、

传统产业改造若干重大领域实现了工业应用。以上研究促使我国在膜领域发表的SCI论文数量呈现快速增长趋势,近5年在 *Journal of Membrane Science* 上发表的文章数量超越美国位居全球第一,论文的他引次数也接近美国。2014年7月20—25日,首次在中国举办的“国际膜与膜过程会议”(ICOM2014),吸引了来自40个国家与地区的1300多名膜科技工作者,标志着中国膜科学技术的发展得到了国际社会的高度认可。总之,近年来膜科学技术的研究提升了我国膜领域的原始创新能力、膜材料的产业竞争力、膜研究的国际影响力。

为了进一步促进分离膜产业的发展,2012年出台的《新材料产业“十二五”发展规划》把膜材料列为规划内容,重点方向包括水处理膜、气体分离膜、特种分离膜、新型膜与膜过程。其中,特种分离膜主要是指能够在高温、溶剂和化学反应等苛刻环境下,通过膜特殊的结构与性能,实现过程工业物质分离的膜材料,主要包括陶瓷膜、分子筛膜、混合导体膜、耐溶剂有机膜、有机无机复合膜等,是未来膜领域发展的重要方向之一。为此,科技部于2012年批准了由南京工业大学承担的国家特种分离膜工程技术研究中心的组建计划,开展基于特种分离膜的基础理论和原创技术研究。

此外,近期研究表明,渗透汽化、离子交换、气体分离等膜分离过程,涉及与流体分子运动自由程相当的空间中的传质行为(即限域传质过程),无法采用基于大孔介质尺寸筛分机制的超滤、微滤等膜过程的经典传质理论予以精确描述,相关膜材料的制备也尚处于经验摸索阶段。因此,未来需研究基于限域传质机制的分离膜精密构筑与高效过程,着力解决“界面作用下流体混合物限域传质机制”与“具有限域效应的膜孔微结构的形成机理及调变规律”两个关键科学问题,以建立流体的限域传质的理论体系,阐明分离膜的限域传质规律,调控具有限域传质效应的膜孔形成,突破膜选择性和渗透性相互博弈的瓶颈,推动分离科学与工程的理论创新与技术进步。

长远来看,我国膜科学技术的发展仍需紧密围绕国家重大需求,加强基础理论与原创技术的研究,继续推动我国膜领域的“三个”提升:通过膜材料设计与制备的基础研究,提升学术水平;通过高性能分离膜材料的工程技术研究,提升产业竞争力;通过国际学术交流,承担国际合作项目,主办国

际学术会议,提升国际影响力。

参考文献

- [1] 朱秀昌. 离子交换树脂膜及其应用 I. 离子交换树脂膜[J]. 化学通报, 1958(10): 606-609.
- [2] 徐又一, 王建宇, 刘 富, 等. 一种亲水性聚氯乙烯合金超滤膜的制备方法[P]. 中国发明专利: CN200810062570.8.
- [3] Lin Yakai, Tang Yuanhui, Ma Hengyu, et al. Formation of a Bi-continuous structure membrane of polyvinylidene Fluoride in diphenyl carbonate diluent via thermally induced phase separation [J]. *Journal of Applied Polymer science*, 2009, 114 (3): 1523-1528.
- [4] Wang Cang, Wu Jian, Xu Zhikang. High-density glycosylation of polymer membrane surfaces by click chemistry for carbohydrate-protein recognition [J]. *acromol Rapid Commun.* 2010, 31 (12): 1078-1082.
- [5] Yang Yunfeng, Hu Hanqiong, Li Yang, et al. Membrane surface with antibacterial property by grafting polycation [J]. *Journal Membrane Science*, 2011, 376(1-2): 132-141.
- [6] Wang Cang, Ren Pengfei, Huang Xiaojun, et al. Surface glycosylation of polymer membrane by thiol-yne click chemistry for affinity adsorption of lectin [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(13): 3930-3932.
- [7] Zhao Yonghong, Zhu Baoku, Li Kong, et al. Improving hydrophilicity and protein resistance of poly(vinylidene fluoride) membranes by blending with amphiphilic hyperbranched-star polymer [J]. *Langmuir*, 2007, 23(10): 5779-5786.
- [8] Li Jianhua, Xu Youyi, Zhu Liping, et al. Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance [J]. *Journal Membrane Science*, 2009, 326(2): 659-666.
- [9] Jurgen Gmehling, Jurgen Lohmann, Antje Jakob, et al. A modified UNIFAC (Dortmund) model. 3. Revision and extension[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(12): 4876-4882.
- [10] Yu Xingwei, Wang Zhi, Wei Zhihong, et al. Novel tertiary amino containing thin film composite membranes prepared by interfacial polymerization for CO₂ capture [J]. *Journal Membrane Science*, 2010, 362(1-2): 265-278.
- [11] Li Shichun, Wang Zhi, Yu Xingwei, et al. High-performance membranes with multi-permselectivity for CO₂ separation [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(24): 3196-3200.
- [12] Wang Mingming, Wang Zhi, Wang Jixiao, et al. An antioxidative composite membrane with the carboxylate group as a fixed carrier for CO₂ separation from flue gas [J]. *Energy Environ Science & Environmental Science*, 2011, 4(10): 3955-3959.
- [13] Dong Xueliang, Jin Wanqin, Xu Nanping, et al. Dense ceramic catalytic membranes and membrane reactors for energy and environmental applications [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(39): 10886-10902.
- [14] Chu Liangyin, Li Yan, Zhu Jiahua, et al. Negatively thermoresponsive membranes with functional gates driven by zipper-type hydrogen-bonding interactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(14): 2124-2127.
- [15] Qu Jianbo, Chu Liangyin, Yang Mei, et al. A pH-responsive gating membrane system with pumping effects for improved controlled release [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16 (14): 1865-1872.
- [16] Yang Mei, Chu Liangyin, Wang Haidong, et al. A thermoresponsive membrane for chiral resolution [J]. *Advanced Func-*

- tional Materials, 2008, 18(4): 652–663.
- [17] Liu Zhuang, Luo Feng, Ju Xiaojie, et al. Positively K⁺-responsive membranes with functional gates driven by host-guest molecular recognition [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(22): 4742–4750.
- [18] Wang Yong, He Changcheng, Xing Weihong, et al. Nanoporous metal membranes with bicontinuous morphology from recyclable block-copolymer templates [J]. Advanced Materials, 2010, 22(18): 2068–2072.
- [19] Wang Yong, Li Fengbin. An emerging pore-making strategy: confined swelling-induced pore generation in block copolymer materials [J]. Advanced Materials, 2011, 23(19): 2134–2148.
- [20] Yang Zhiming, Wang Zhaogen, Yao Xueping, et al. Responsive, fluorescent micellar nanospheres of amphiphilic block copolymers for the characterization of membrane pores [J]. Journal Membrane Science, 2013, 441: 9–17.
- [21] Guo Hailing, Zhu Guangshan, Ian J. Hewitt, et al. “Twin Copper Source” growth of metal-organic framework membrane: Cu₃(BTC)₂ with high permeability and selectivity for recycling H₂ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(5): 1646–1647.
- [22] Liu Xinlei, Li Yanshuo, Zhu Guangqi, et al. An organophilic pervaporation membrane derived from metal-organic framework nanoparticles for efficient recovery of bio-alcohols [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(45): 10636–10639.
- [23] Hu Yaoxin, Dong Xueliang, Nan Jiangpu, et al. Metal-organic framework membranes fabricated via reactive seeding [J]. Chemical Communications, 2011, 47(2): 737–739.
- [24] Wang Wenjin, Dong Xueliang, Nan Jiangpu, et al. A homochiral metal-organic framework membrane for enantioselective separation [J]. Chemical Communications, 2012, 48(56): 7022–7024.
- [25] Huang Kang, Liu Gongping, Lou Yueyun, et al. A graphene oxide membrane with highly selective molecular separation of aqueous organic solution [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(27): 6929–6932.

Innovations of membrane science and technology in China

Xu Nanping¹, Gao Congjie², Jin Wanqin¹

(1. Membrane Science & Technology Research Center, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. The Development Center of Water Treatment Technology, Hangzhou 310012, China)

[Abstract] Membrane technology could realize molecular-level separation with low cost and high efficiency, which has become a generic technology for solving the big challenges that the mankind faces such as resources and environmental problems. A growing number of countries have paid significant attention to development of membrane technology. In recent years, with the great support from government and continuous R & D efforts, China has made a considerable progress in membrane science and technology. This paper will give a historical review of membrane technology in China. Recent 10-year innovations in fields of water treatment membranes, pervaporation membranes, gas separation membranes, ion exchange membranes, inorganic membranes, membrane reactors, novel membranes will be shown based on the fundamental study and industrial implementation of membrane design, preparation and application. And future development directions and goals of the membrane science and technology in China are prospected.

[Key words] membrane separation; China; progress