

文章编号: 1006-9941(2009)01-0107-06

## 渗透蒸发技术在肼类燃料脱水中的应用研究进展

李正莉, 张有智, 王焯军, 李鸿斌

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

**摘要:**针对肼类燃料传统脱水方法效率低、安全性差等问题,分析了渗透蒸发(pervaporation, PV)技术的原理,回顾了该技术应用于醇/水混合物脱水研究中适用的膜材料类型和性能。综述了该技术应用于肼类燃料脱水的研究进展。分析表明,该技术可克服传统肼类燃料脱水方法的不足。根据肼类燃料的特殊性质,膜材料可选用壳聚糖、陶瓷及沸石。提出可采用多级串联脱水以提高效率。肼类燃料渗透蒸发脱水的关键研究领域包括:低浓度水溶液中回收肼类燃料;高浓度肼类燃料脱水;开发高性能膜材料等方面。

**关键词:**物理化学; 渗透蒸发; 膜; 肼类燃料; 脱水

**中图分类号:**TJ55; O623.75

**文献标识码:**A

### 1 引言

无水肼(hydrazine)、甲基肼(methylhydrazine, MMH)、偏二甲肼(unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH)等是航天领域广泛应用的液体火箭燃料,在它们的生产、贮存和使用过程中都要面临脱水提纯问题。传统的脱水方法是先闪蒸,再对混合物进行萃取蒸馏。按这种方法处理时,常会形成肼类燃料与水的恒沸混合物而使脱水效率降低、能源消耗量很大,且需要复杂昂贵的设备<sup>[1]</sup>。另外,由于肼类燃料具有易燃、高毒性、致癌性、强腐蚀性,可与空气形成爆炸性混合物,使得这种传统脱水方法缺乏操作安全性。因此,急需研究一种安全高效的肼类燃料脱水新方法。

渗透蒸发(pervaporation, PV)技术用于有机混合物分离的研究于 20 世纪 60 年代迅速崛起,醇类混合物脱水是其中的一个重要发展方向<sup>[2-3]</sup>,而乙醇渗透蒸发脱水制取无水乙醇已在欧美发达国家实现工业化<sup>[4-5]</sup>。我国对渗透蒸发技术的研究始于 20 世纪 80 年代末,研究重点也集中于醇类脱水<sup>[6-9]</sup>。与传统的蒸馏等分离方法相比,渗透蒸发技术的优势主要在于:分离过程效率高,如醇水混合物的分离因子可达几十至几千;纯物理过程,能耗低;设备简单;可实现连续化操作;工作温度接近室温,操作简单、安全可靠;资金投入少。

本文在分析渗透蒸发技术用于醇/水混合物脱水的应用研究进展基础上,讨论了将渗透蒸发技术应用于肼

类燃料脱水的可行性及待进一步研究的主要问题。

### 2 渗透蒸发技术

渗透蒸发技术也称作渗透汽化技术,是可以将恒沸物、异构体、痕量物质等混合物分离或提纯的一种分离技术。

#### 2.1 渗透蒸发分离混合物的原理

渗透蒸发原理通常按吸附-扩散过程来解释<sup>[10-12]</sup>:被分离的混合物与渗透膜接触,膜原料侧的压力一般为常压,渗透侧采用真空泵或惰性气体吹扫等方式而保持较低压力,被分离的物质先吸附在膜表面,再逐渐在膜孔中发生毛细管凝聚,并在蒸汽压差的驱动下以分子扩散方式在微孔内扩散,然后在膜的另一侧(渗透侧)脱附和挥发。由于混合物中不同组分在特定膜中的吸附扩散能力不同、透过速率不同,被分离的混合物通过在膜上发生多步吸附、扩散和解吸过程而达到分离不同组分的目的。

可以看出,渗透蒸发过程是纯物理过程,不受热力学平衡的制约,因此能够以低能耗实现蒸馏、萃取、吸附等传统方法难以实现的分离任务。对于恒沸物,虽然有机物与水的作用很强,但由于存在足够多的游离水分子,且水分子体积相对较小,在膜上的扩散速率大于有机物,从而可达到分离恒沸物的目的<sup>[13-14]</sup>。

#### 2.2 渗透蒸发性能及其影响因素

表征渗透蒸发分离性能的参数主要有渗透通量  $J$  和分离因子  $\alpha$ 。对于有机物/水体系,有

$$J = M / (\Delta t S)$$

$$\alpha = \frac{x_p / (1 - x_p)}{x_F / (1 - x_F)}$$

收稿日期:2008-06-19;修回日期:2008-10-14

作者简介:李正莉(1971-),女,博士,副教授,主要从事特种燃料检测与防护研究。e-mail:rainvvv@163.com

其中,  $M$  为渗透液的物质的量, mol;  $\Delta t$  为取样时间间隔, s;  $S$  为膜的有效面积,  $m^2$ ;  $x_p$ ,  $x_f$  分别为水在渗透液和原料液中的物质的量分数。

渗透通量和分离因子越大, 表明该分离过程的性能越好, 但二者往往是矛盾的, 比如提高膜厚度或减小膜孔径可造成渗透通量下降, 但分离因子提高。所以, 用渗透蒸发分离指数 (pervaporation separation index, PSI) 来表征渗透膜的分离能力, 其定义<sup>[3]</sup>为  $PSI = J\alpha$ 。

影响分离效果的因素主要有: (1) 膜厚度。膜厚度增大时, 分离因子增大, 但传质阻力增大而使通量下降; (2) 膜孔径或原料液中分子大小。PV 膜的孔径与分子筛接近, 膜孔径与分子大小决定了分子在膜中的扩散能力, 是影响分子在膜中迁移速率的一个重要因素; (3) 膜的亲水性。在高真空度条件下, 分子在膜中的扩散是渗透蒸发过程的速率控制步骤, 通常提高亲水性有利于提高性能; (4) 渗透压或渗透侧的真空度。渗透侧的真空度增大时, 传质速率增大但对水的选择性降低; (5) 原料浓度。原料含水量增大时, 水的通量和膜对水的选择性均提高; (6) 膜的极性。通常非极性膜的分离因子高于极性膜。

### 3 渗透蒸发膜及其发展动态

采用渗透蒸发技术进行脱水时, 渗透膜的类型和性能是影响脱水效果的一个关键因素。渗透蒸发膜可分为无机膜和有机膜两大类。通常很少采用天然的或纯净的原料, 为了提高膜的渗透性、选择性等性能而需要进行适当的改性。

#### 3.1 有机膜

有机膜的优点是柔韧性好、成膜性能优异、品种多能适应多种需要, 从而获得大规模应用。但缺点是机械强度不好, 化学稳定性差, 大多不耐高温、酸碱和有机溶剂等, 难以在苛性条件下使用, 并且易堵塞且不易清洗, 在有些领域的应用受到限制<sup>[15]</sup>。

可用于渗透蒸发技术的高分子材料主要有聚酰胺类、聚酸亚胺类、聚砜类、聚乙烯醇类及纤维素类, 以及有关的共聚物和共混物。而乙基纤维素、壳聚糖、聚二甲硅氧烷 (PDMS) 等材料是目前渗透蒸发分离领域中研究最多的有机膜材料。

壳聚糖 (chitosan, CS) 是一种天然生物聚合物壳质素的衍生物, 是甲壳质脱去乙酰化的物质, 也是自然界中唯一大量存在的高分子碱性氨基多糖。由于壳聚糖膜的合成方法简单、亲水性好、分离能力强、机械强度高优点, 在有机物脱水渗透膜研究中大量应用。

随着脱乙酰度的增大, 分离因子升高但渗透通量减小。使用硫酸、醛等制得的交联壳聚糖膜可以使链间有效距离下降, 分离能力提高<sup>[16]</sup>。且用聚乙烯醇 (PVA)、海藻酸钠等改性后, 可改善其选择性和渗透性<sup>[17-18]</sup>, 目前壳聚糖膜已经成功地用于醇脱水<sup>[19]</sup>。

PVA 和聚丙烯酸 (PAA) 等为亲水性膜, 对水的选择性高但有时存在化学相容性差等问题。Chiang W. Y. 等<sup>[20]</sup>以不同的合成方法合成了多种 PVA-胍-ST/MA (苯乙烯/顺丁烯二酸酐) 三元共聚物膜, 通过对各种不同含量的水/乙醇混合物分离试验发现, 增大膜中 PVA 含量时膜的渗透速率下降而选择性提高。

PDMS 等疏水性聚合物用于醇脱水时, 通量和选择性都很高。而且增大膜的疏水性可提高该膜对水的选择性<sup>[21]</sup>。但该膜不耐强碱。

#### 3.2 无机膜

目前用于渗透蒸发技术的无机膜中, 研究较多的是陶瓷膜和沸石膜, 其孔径均在分子筛范围。它们对水/醇体系的分离因子很高, 通常可达到  $10^4$ <sup>[22]</sup>。随着类型与结构不同而具有不同的亲/疏水性。无机膜通常由大孔径的多孔载体、中等孔径的过渡层和微孔径的活性分离层构成。其中, 大孔载体多为  $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$  等材料, 作用是增大渗透膜的机械强度。过渡层的作用是防止活性分离层制备时其颗粒向载体中渗透。分离过程主要发生在活性分离膜上。用于有机物脱水的分离膜的厚度一般为  $0.5 \sim 20 \mu m$ , 孔径为  $0.1 \sim 10 nm$ 。

与有机膜相比, 无机膜用于有机物脱水时具有很多优点, 如: 结构稳定, 不存在吸水膨胀问题; 孔径分布窄、分离效率高、分离效果稳定; 化学稳定性好; 耐高温, 可用蒸气反冲再生; 机械强度大; 无溶出物, 不产生二次污染; 寿命长等<sup>[23-24]</sup>。

无机膜的制备方法通常有溶胶-凝胶法<sup>[25]</sup>、沉积法<sup>[26]</sup>、晶种法和水热法<sup>[27-29]</sup> (hydrothermal synthesis) 等, 其中晶种法与水热法最常用。实际研究中常常将两种以上的方法配合使用来提高膜的性能。Ying Cui 等<sup>[27]</sup>在多孔莫来石载体上预置沸石 T 晶种后, 采用水热合成法在铝硅酸盐溶胶中制得厚度约为  $20 \mu m$  的沸石 T 膜, 沸石晶体排列致密, 该膜在乙酸中稳定但在盐酸中会脱铝。Alberto Navajas 等<sup>[28]</sup>采用晶种与水热合成法在陶瓷载体上合成了丝光沸石膜, 该膜分离醇/水混合物时的通量为  $0.2 kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ , 分离因子为 150。H. Negishi 等<sup>[29]</sup>采用晶种与水热合成法在多孔烧结不锈钢载体表面合成了平均孔径为  $2 \mu m$  的

多种沸石膜, 晶粒粒径为 12  $\mu\text{m}$  时所合成的膜的分离因子最高。

为了提高性能, 常需改进合成方法或使用一定的改性材料。Gora L. 等<sup>[30]</sup>研究了 NaA 沸石膜改性, 发现合成沸石膜之前先用紫外光照射  $\text{TiO}_2$  载体可明显提高膜的渗透通量和选择性, 合成膜的沸石层厚度约 3.5  $\mu\text{m}$ , 对  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  体系的分离因子在 303 K 时分别为 309, 615 和 244, 在 373 K 时分别为 72, 323 和 30。Mansoor Kazemimoghadam 等<sup>[31]</sup>将高岭土制成柱状多孔的莫来石载体, 再用 NaOH 溶液除去所有晶态和非晶态的游离  $\text{SiO}_2$ , 使载体的孔隙率从 24.3% 提高到 49%。然后将载体浸入 8% NaA 沸石悬浮液中, 使高纯晶核(粒径约 2  $\mu\text{m}$ )均匀分散于载体的外表面上, 再通过水热合成法分别制得 NaA 沸石和羟基方钠石渗透膜。刘杰等<sup>[9]</sup>采用真空原位水热法在管状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基膜上快速合成了 A 型分子筛膜, 发现在外加真空作用下, 分子筛晶粒可以均匀、快速地迁移到基膜表面形成分子筛膜, 从而可以在较短时间里合成均匀、连续分子筛膜。另外, 涂覆  $\text{TiO}_2$  的多孔不锈钢载体上制得的硅酸盐膜<sup>[32]</sup>和涂覆  $\text{TiO}_2$  的多孔金属载体上制得的 A 型沸石膜<sup>[33-34]</sup>也都表现出良好性能。

由于水热法对膜的微结构如膜厚度、晶粒粒径、晶粒取向等不能很好地控制, 且常会生成孤立颗粒, 虽然多次水热晶化可使晶粒形成连续的膜<sup>[35]</sup>, 但该方法重复制膜仍受到很大限制。

#### 4 渗透蒸发技术用于胍类燃料脱水

渗透蒸发技术在醇脱水中的成功应用证明它是一种非常简便、安全、高效的方法, 由于胍类燃料传统蒸馏脱水方法存在很多不足, 使渗透蒸发技术用于胍类燃料脱水开始引起关注。

##### 4.1 渗透蒸发用于胍类燃料脱水的可行性

渗透蒸发过程的分离能力与膜孔径大小及被分离物质的性质密切相关。由于甲基胍和偏二甲胍都是极性物质且偏二甲胍的极性更强, 但它们的分子直径远大于水分子, 膜孔径为分子筛范围时, 水在膜内的扩散速率和通量大于甲基胍和偏二甲胍, 通过膜的吸附扩散后水分含量减少可以达到脱水目的。胍分子的直径与水分子相差不大, 仅靠调节膜孔径难以明显提高分离效果, 但水为强极性物质而胍是非极性的, 可通过调节膜材料的亲水性或极性使水与膜材料间的作用强于水与胍的相互作用, 从而提高水分子在膜上的吸附扩

散能力, 实现胍脱水。胍类燃料渗透蒸发脱水装置示意图见图 1<sup>[16]</sup>。

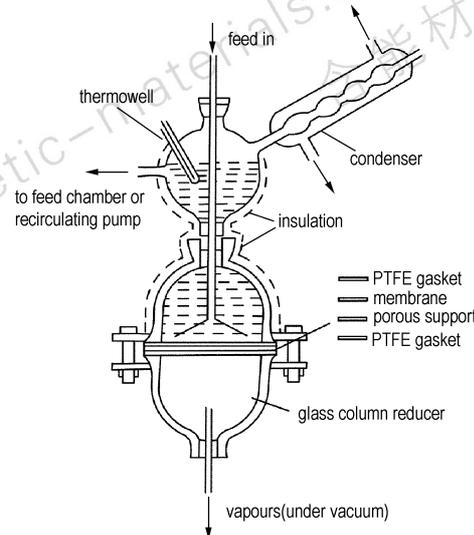


图 1 渗透蒸发脱水装置

Fig. 1 Typical experimental set-up of PV

##### 4.2 膜材料的选择

胍类燃料都是强碱性的, 采用渗透蒸发脱水时对渗透膜的选择受到很大限制。膜材料中一般不能选用 PDMS、PVA 和 PAA 等, 因为 PDMS 不耐强碱, PVA 和 PAA 膜与胍的化学相容性差。胍类燃料脱水可采用壳聚糖、陶瓷或沸石等膜材料。胍和甲基胍脱水也可采用乙基纤维素膜, 但乙基纤维素不能用于 UDMH 脱水, 因为它会迅速降解。

###### (1) 乙基纤维素

乙基纤维素(ethyl cellulose, EC)是以天然高分子材料纤维为原材料, 经过一系列化学合成而制得的非离子型纤维醚。能耐强碱、稀酸和盐溶液, 可燃性低, 吸湿性小, 电学性能好, 其薄膜在很宽的温度范围内都具有良好的机械强度和柔韧性。S. Sridhar<sup>[36]</sup>和 Ravindra R. 等<sup>[37-38]</sup>对乙基纤维素用于胍和甲基胍脱水进行了大量研究, 发现该膜在胍和甲基胍中具有很好的耐化学品性, 且对水的渗透选择性好, 水的脱附阻力小, 所以选择性和通量都很高。S. V. Satyanarayana 等<sup>[39]</sup>用异氰酸苯酯改性乙基纤维素来提高它的疏水性, 发现水合胍和水在改性乙基纤维素膜上的吸附性低于未改性膜, 提高了脱水效果,  $PSI$  可达 262.4。

###### (2) 壳聚糖

壳聚糖膜的合成方法简单、分离能力强, 虽然是有有机物但其机械强度高且有很高的化学惰性, 在胍类燃料中性能稳定<sup>[40]</sup>, 可用于胍类燃料脱水。S. Sridhar

等<sup>[41]</sup>研究了水合肼生产过程中相分离后,采用高亲水性的壳聚糖膜对强碱性水相通过渗透蒸发脱水来回收水相中的大量乙酰胺和甲乙酮,发现水在该膜中的渗透性良好,并且乙酰胺和甲乙酮的分离效果很好。

由于 UDMH 分子体积比水分子大得多,UDMH 与膜的相互作用也大于水与膜的相互作用,使水分子在壳聚糖膜内的扩散能力远大于 UDMH,而且使水在干燥的渗透侧很容易脱附,从而使 UDMH 水溶液在该膜上的吸附选择性很高。S. Sridhar 等<sup>[16]</sup>利用戊二醛合成了交联壳聚糖渗透膜,水与 UDMH 在该膜中的平衡吸附分数的比值(即吸附选择性)为 4.6。该膜用于渗透蒸发法对 UDMH 脱水研究发现,可将质量分数为 20% 的 UDMH/水恒沸物富集到质量分数为 90%。

### (3) 陶瓷和沸石

陶瓷和沸石膜为分子筛性质,孔径分布均匀,具有高耐热性、高化学惰性、高机械强度等特点,在醇脱水中效率非常高。Mansoor Kazemimoghadam 等<sup>[31]</sup>通过水热合成法在加晶种后的莫来石载体上分别制得 NaA 沸石和羟基方钠石渗透膜,成功用于 UDMH 溶液脱水。其中,应用于质量分数为 2% 的 UDMH 脱水时,渗透通量约为  $0.2 \sim 1.05 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,分离因子  $> 10\,000$ 。对于质量分数为 5% 的 UDMH 溶液,羟基方钠石的分离因子高达 52000,渗透通量为  $0.20 \sim 2.40 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ <sup>[42]</sup>。

尽管上述三种膜材料的脱水效果都非常明显,但由于乙基纤维素的化学稳定性相对略差,实际应用中膜材料应优先选用壳聚糖、陶瓷和沸石。

## 5 胍类燃料渗透蒸发脱水研究的关键领域

将渗透蒸发技术用于醇类脱水是一种非常简便、安全、高效的方法,然而将该技术用于胍类燃料脱水的研究目前在国外刚开展不久,我国尚未见相关报导。这些研究虽然取得了一些成果,但实际应用还受到很大限制,尤其在下列领域的研究还需进一步细化和深化。

(1) 开发高性能膜材料,尤其应在优先开发无机膜的基础上开发有机/无机复合膜材料。由于胍类燃料的特殊性质要求膜材料必须具有极高的化学惰性,在这方面,无机膜具备有机膜无法比拟的优势,所以应优先发展无机膜研究。但也应当看到,无机膜与有机膜各有其优势与不足,如果将它们的优势相结合则可以大幅度提高 PV 性能<sup>[43-46]</sup>,并能够在更大范围内调节膜的极性、亲水性、厚度、孔径形态等,开发性能更优的复合膜材料。优化成膜工艺,开发制取超薄、定向晶化、高度均匀、无缺陷膜的技术与工艺。

(2) 由低浓度水溶液中回收胍类燃料。目前处理胍类燃料废水的研究多为催化分解法,但分解反应往往不彻底,分解产物成分复杂,甚至某些分解产物的毒性比胍类燃料更强<sup>[47-48]</sup>。已经证明渗透蒸发脱水完全可以克服催化分解方法的不足,且对稀溶液的脱水效率非常高。应将该领域的研究进一步深入,根据不同类型、不同含水量的燃料分别研究其适用的膜材料及最佳操作条件。

(3) 高浓度胍类燃料脱水。由于胍类燃料易吸湿,经长期贮存后常因含水量增大而超标<sup>[1]</sup>。由于胍类燃料的沸点比水低,高浓度燃料如果采用传统的萃取蒸馏脱水则能耗非常大。上文所述已有的胍类燃料渗透蒸发脱水研究均未涉及高浓度溶液的脱水问题,原因在于渗透蒸发处理的通量和选择性随着原料液中水分含量减小而下降,原料浓度越大则脱水越困难。解决该问题可以考虑通过适当增大膜厚度或者采用并联的多级 PV 装置来提高浓溶液的脱水效果。

(4) 将渗透蒸发技术与传统分离方法有机结合以发挥并结合各自优势,提高分离效果。比如,对于恒沸物可先采用渗透蒸发脱水破坏其恒沸点,再进行蒸馏。

### 参考文献:

- [1] 高思秘. 液体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社,1991.
- [2] Lipnizki F, Ten P K, Field R W. Pervaporation-based hybrid process: A review of process design, applications and economics[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 153(2): 183 - 210.
- [3] Verkerk A W, Male P, Vorstman M A G, et al. Properties of high flux ceramic pervaporation membranes for dehydration of alcohol/water mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 22/23: 689 - 695.
- [4] Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25: 251 - 260.
- [5] Jonquieres A, Clement R, Lochon P. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 206(1-2): 87 - 117.
- [6] 胡晓华, 平郑骅, 朱青, 等. PVA/PVP 共混交联膜的渗透蒸发分离性质(I)[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(4): 647 - 651. HU Xiao-hua, PING Zheng-hua, ZHU Qing, et al. Pervaporation properties of cross-linked PVA/PVP blend membrane (I)[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1998, 19(4): 647 - 651.
- [7] 胡龙飞, 杨伯伦, 李福华, 等. 改性壳聚糖渗透蒸发膜分离叔丁醇-水[J]. 应用化学, 2005, 22(1): 5 - 8. HU Long-fei, YANG Bo-lun, LI Fu-hua, et al. Separation of tert-butyl alcohol-water mixtures on modified chitosan composite membrane[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2005, 22(1): 5 - 8.
- [8] 张延风, 许中强, 陈庆龄. 高渗透性能丝光沸石膜的合成及在醇/水分离体系中的应用[J]. 催化学报, 2002, 23(3): 235 - 244.

- ZHANG Yan-feng, XU Zhong-qiang, CHEN Qing-ling. Preparation of high permselective mordenite membrane and its use for separation of alcohol/water mixture [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, 23 (3): 235 - 244.
- [9] 刘杰, 黄爱生, 李砚硕, 等. 真空原位水热合成法快速合成 A 型分子筛膜[J]. 化学通报, 2005, 68(1): 62 - 65.
- LIU Jie, HUANG Ai-sheng, LI Yan-shuo, et al. Synthesis of A- type zeolite membranes with vacuum-assisted method[J]. *Chemistry*, 2005, 68(1): 62 - 65.
- [10] Shah D, Kissich K, Ghorpade A, et al. Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: Mechanisms and experimental results [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 179: 185 - 205.
- [11] Sekulic J, Johan E, Elshof T, Dave H A. Separation mechanism in dehydration of water/organic binary liquids by pervaporation through microporous silica[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 254(1 - 2): 267 - 274.
- [12] Kuznetsov V M, Toikka A M, Kuznetsov Y P, et al. Dependence of separation characteristics of pervaporation on parameters of membranes composed of cellulose myristinate and polyphenylene oxide [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry Issue*, 2004, 77(4): 549 - 554.
- [13] Caro J, Noack M, Kölsch P. Zeolite membranes: From the laboratory scale to technical applications[J]. *Adsorption Issue*, 2005, 11(3 - 4): 215 - 227.
- [14] Dutta B K, Sikdar S K. Separation of azeotropic organic liquid mixtures by pervaporation[J]. *AIChE Journal*, 1991, 37(4): 581 - 588.
- [15] Waldburger R M, Widmer F. Membrane reactors in chemical production processes and the application to the pervaporation-assisted esterification[J]. *Chem Eng Technol*, 1996, 19(2): 117 - 126.
- [16] Sridhar S, Susheela G, Reddy J, et al. Crosslinked chitosan membranes: Characterization and study of dimethylhydrazine dehydration by pervaporation[J]. *Polymer International*, 2001, 50: 1156 - 1161.
- [17] Kanti P, Srigowri K, Madhuri J, et al. Dehydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodiumalginate by pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40(3): 259 - 266.
- [18] Ravindra R, Krovvidi R, Khan A. Solubility parameter of chitin and chitosan[J]. *Carbohydrate Polymer*, 1998, 36: 121 - 127.
- [19] Ghazali M, Nawawi M, Huang R Y M. Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes[J]. *J Membrane Sci*, 1997, 124(1): 53 - 62.
- [20] Chiang W Y, Chen C L. Separation of water-alcohol mixture by using polymer membranes[J]. *Polymer*, 1998, 39(11): 2227 - 2233.
- [21] Kujawski W, Barbara O G. Preparation and properties of organophilic membranes for pervaporation of water-organics mixtures [J]. *Separation Science and Technology*, 2003, 38(15): 3669 - 3687.
- [22] Kita H, Fuchida K, Horita T, et al. Preparation of faujasite membranes and their permeation properties [J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25(1 - 2): 261 - 268.
- [23] Verweij H. Ceramic membranes: Morphology and transport [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(23): 4677 - 4695.
- [24] 王学松. 现代膜技术及其应用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [25] Vercauteren I S, Keizer I K, Vansant E F, et al. Porous ceramic membranes: Preparation, transport properties and applications [J]. *Journal of Porous Materials Issue*, 1998, 5(3 - 4): 241 - 258.
- [26] Pisklak T J, Balkus K J. Preparation and characterization of mordenite thin films via pulsed laser deposition[J]. *Journal of Porous Materials Issue*, 2004: 191 - 209.
- [27] Cui Y, Kita H, Okamoto K I. Zeolite T membrane: Preparation, characterization, pervaporation of water/organic liquid mixtures and acid stability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 236(1/2): 17 - 27.
- [28] Navajas A, Mallada R, Tellez C, et al. Preparation of mordenite membranes for pervaporation of water-ethanol mixtures [J]. *Desalination*, 2002, 148(1/3): 25 - 29.
- [29] Negishi H, Mizuno R, Yanagishita H, et al. Preparation of the silicalite membranes using a seeding technique under various hydrothermal conditions[J]. *Desalination*, 2002, 144(1 - 3): 47 - 52.
- [30] Gora L, Berg A W C, Zhu W. Quality enhancement of NaA Zeolite Membranes[C] // International Zeolite Conference. part A, Cape Town (ZA), 2004: 612 - 619.
- [31] Kazemimoghadam M, Pak A, Mohammadi T. Dehydration of water/1,1-dimethylhydrazine mixtures by zeolite membranes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 70: 127 - 134.
- [32] Zhu W, Gora L, Berg A W C, et al. Water vapour separation from permanent gases by a zeolite-4A membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 253(1 - 2): 57 - 66.
- [33] Gora L, Nishiyama N, Jansen J C, et al. Highly reproducible high-flux silicalite-1 membranes: optimization of silicalite-1 membrane preparation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 22/23: 223 - 229.
- [34] Berg A W C, Gora L, Jansen J C, et al. Zeolite A membranes synthesized on a UV-irradiated TiO<sub>2</sub> coated metal support: the high pervaporation performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 224(1 - 2): 29 - 37.
- [35] Braunbarth C M, Boudreau L C, Tsapatsis M. Synthesis of ETS-4/TiO<sub>2</sub> composite membranes and their pervaporation performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 174: 31 - 42.
- [36] Sridhar S, Ravindra R, Khan A A. Recovery of monomethylhydrazine liquid propellant by pervaporation technique [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(7): 2485 - 2490.
- [37] Ravindra R, Khan A, Rao A K, et al. Pervaporation of water, hydrazine and monomethylhydrazine using ethylcellulose membranes [J]. *Polymer*, 2000, 41(8): 2795 - 2806.
- [38] Ravindra R, Sridhar S, Khan A A. Separation studies of hydrazine from aqueous solutions by pervaporation [J]. *Journal of Polymer Science (Part A)*, 1999, 37(16): 1969 - 1980.
- [39] Satyanarayana S V, Bhattacharya P K. Pervaporation of hydrazine hydrate: Separation characteristics of membranes with hydrophilic to hydrophobic behaviour [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 238(1/2): 103 - 115.
- [40] Ravindra R, Kameswara R A, Khan A A. Processing of liquid

- propellant reaction liquors by pervaporation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72(1): 141–149.
- [41] Sridhar S, Srinivasan T, Virendra U, et al. Pervaporation of ketazine aqueous layer in production of hydrazine hydrate by peroxide process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 94(1): 51–56.
- [42] Kazemimoghadam M, Mohamma T. Separation of water/UDMH mixtures using hydroxyl sodalite zeolite membranes [J]. *Desalination*, 2005, 181(1–3): 1–7.
- [43] Kittur A A, Choudhari S K, Kariduraganavar M Y. Preparation of zeolite-incorporated PDMS membranes for pervaporation separation of isopropanol-water mixtures [J]. *Composite Interfaces*, 2006, 13(4): 507–521.
- [44] Kittur A A, Kulkarni S S, Aralaguppi M I, et al. Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for the separation of water-isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 247(1–2): 75–86.
- [45] Yang H, Nguyen Q T, Ping Z, et al. Desorption and pervaporation properties of zeolite-filled poly (dimethylsiloxane) membranes [J]. *Materials Research Innovations*, 2001, 5(2): 101–106.
- [46] Ganapathi-Desai S, Sikdar S K. A polymer-ceramic composite membrane for recovering volatile organic compounds from wastewaters by pervaporation [J]. *Clean Products and Processes*, 2000, 2(3): 140–148.
- [47] Ismagilov I Z, Kuznetsov V V, Nemudryi A P, et al. A comparative study of the activity of oxide catalysts in the oxidation of methane and 1,1-dimethylhydrazine [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2004, 45(5): 722–729.
- [48] Choi J, Valentine R L. A kinetic model of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water chlorination / chloramination [J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46(3): 65–71.

## Pervaporation and its Applications in Dehydration of Hydrazine Fuels

LI Zheng-li, ZHANG You-zhi, WANG Xuan-jun, LI Hong-bin  
(Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** Aiming at the problems (low efficiency, lacking processing safety, and so on) of traditional dehydration method, the mechanism of pervaporation (PV) technology was analyzed. The types and performances of the membranes and their applications in dehydration of ethanol/water mixtures were retrospected. The development of dehydration of hydrazine fuels by PV was reviewed. The results show that PV can overcome the shortages of traditional dehydration method of hydrazine fuels. According to the particular properties of hydrazine fuels, chitosan, ceramic and zeolite are used for suitable membrane materials for dehydration of hydrazine fuels by PV. Multi-level PV set in series can improve the dehydration efficiency. The key fields about dehydration of hydrazine fuels by PV include: recovery of hydrazine fuels from diluted aqueous solutions; dehydration of high concentration hydrazine fuels; and development of high-performance membrane materials.

**Key words:** physical chemistry; pervaporation; membrane; hydrazine fuel; dehydration