

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.005

聚酰亚胺绝缘粒子制备及对染料废水的电催化降解^{*}

蔡卫¹, 陈玲玲¹, 葛存旺¹, 蔡再生², 景晓辉¹

(1. 南通大学化学化工学院, 江苏南通 226019; 2. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

摘要: 采用聚酰亚胺涂膜活性炭的方法制备了聚酰亚胺绝缘粒子。将聚酰亚胺绝缘粒子与粒子电极混合后构成三维电极反应器的床层填料, 应用到对染料废水的电催化降解实验。对绝缘粒子与活性炭体积比、聚酰亚胺绝缘粒子的耐酸碱性以及电催化降解操作条件如电解电压和电流密度等进行了探讨。结果表明, 床层中绝缘粒子与活性炭粒子最佳体积为 1/3。聚酰亚胺绝缘粒子电绝缘性能好、耐腐蚀性强、使用寿命长, 能够均匀分布在粒子电极中, 减小了短路电流, 提高了电流效率和对染料废水的电解效率, 为聚酰亚胺提供了一种新的应用。

关键词: 聚酰亚胺; 绝缘粒子; 三维电极; 电催化降解

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0021-05

Preparation of Polyimide Insulating Particle and Its Application in Electrochemical Degradation of Dye Waste Water

Cai wei¹, Chen Lingling¹, Ge Cunwang¹, Cai Zaisheng², Jing Xiaohui¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Polyimide insulating particles were prepared by coating activated carbon with polyimide. The obtained insulating particles were mixed with particle electrodes to constitute the packing layer in three dimensional electrode reactor in which electrocatalytic oxidation of dye wastewater was carried out. The volume ratio of insulator to activated carbon, acid and alkaline resistance of the polyimide insulating particles, and operation conditions of electrocatalytic oxidation such as electrolysis voltage and current density were investigated. The results show that the optimum volume ratio of activated carbon particles and insulating particles of the packing layer is 1/3, the polyimide insulating particles have excellent electrical insulation property, strong anti acid and alkali, long performance life. Polyimide insulating particles can be dispersed in the packing layer of three dimensional electrode reactor, which reduces the short circuit current, improve the current efficiency and efficiency of electrocatalytic degradation. Polyimide insulating particle also provides a new application for polyimide.

Keywords: polyimide; insulation particle; three dimensional electrode; electrocatalytic oxidation

三维电极电催化氧化是一种新型的高级氧化技术, 具有操作条件温和、无二次污染、产生的·OH能将难降解有机物矿化等优点。与二维电极不同之处在于其主电极间堆有粒状或碎屑类材料构成填料床层并外加电场作用下成为粒子电极(床层电极)。因而三维电极不仅大大增加了面积体积比, 而且加快了物质传递并提高了反应速率。

三维电极反应器有单极性和复极性之分。而复极性反应器床层填充高阻抗粒子, 通过在主电极上施加外电压, 以静电感应使粒子一端成为阴极, 另一端为阳极的粒子电极, 这样床层中可形成无数微小的电解池。因此, 复极性三维电极反应器无隔膜, 结构简单, 操作方便。但当床层中如采用金属、活性炭、

石墨等阻抗较小的材料作粒子电极时则必须加入绝缘粒子并按一定的体积比或质量比与粒子电极混合构成床层填料, 以减少粒子电极间的短路电流, 增加反应电流, 提高床层填料中粒子电极的复极化率, 从而提高电流效率^[1]。

复极性三维电极反应器中大都选用石英砂、玻璃珠^[2]、塑料^[3]等材料作为绝缘粒子, 并按一定的体积比或质量比与粒子电极混合后作为床层填料,

^{*} 国家自然科学基金项目(61171015), 教育部科学技术研究重点项目(109066), 江苏省自然科学基金项目(BK2005043), 南通大学博士科研基金项目(13B05)

联系人: 景晓辉, 教授, 主要从事聚合物合成理论与应用研究

收稿日期: 2014-06-02

但由于石英砂、玻璃珠、塑料等绝缘粒子的材质、密度、形状尺寸与粒子电极相差甚大,很难使之均匀分布在粒子电极中,不能有效减少短路电流,运行中产生电极材料与绝缘材料分层的现象,甚至导致绝缘失效,造成电流短路^[4]。

为解决这一问题,人们尝试采用在活性炭粒子表面涂上一层乙酸纤维素膜作为绝缘粒子,降低短路电流,改善三维电极反应器的处理能力和处理效果^[5]。但是,乙酸纤维素溶于很多种常见溶剂,不但在苯胺、苯酚、二氯甲烷、四氯乙烷等溶剂中易溶解,还溶于一些混合溶剂(如丙酮与乙醇、一氯甲烷与乙醇)。乙酸纤维素的化学热稳定性、压密性较差,易降解,在酸或碱性条件下会发生水解;此外,乙酸纤维素薄膜与活性炭等载体结合不牢固,易于脱落,从而失去效果。因此,乙酸纤维素涂膜活性炭制备的绝缘粒子不仅使用寿命短,其应用范围也大大受到限制。对三维电极反应器而言,绝缘粒子表面涂膜材料的理化性能、力学性能、电性能、耐腐性能以及及与载体结合程度等是影响三维电极反应器电催化氧化效果的关键因素^[6]。

如何克服三维电极反应器床层填料存在的问题,提供一种绝缘效果好、耐腐蚀性强、使用寿命长、适用范围广的绝缘粒子一直是该领域亟待解决的问题之一。聚酰亚胺(PI)是新型的高分子材料,具有优异的耐高温、耐低温、耐磨损、耐辐射、耐腐蚀、高强高模、高抗蠕变、高尺寸稳定、低热膨胀系数、不溶不熔、高电绝缘等优异性能^[7]。PI是目前世界上性能最好的薄膜类绝缘材料之一,在电子、电器工业等领域得到广泛应用^[8]。

笔者以 $\varnothing 4$ mm圆柱型活性炭为粒子电极,采用PI涂膜活性炭的方法制备一种新型绝缘粒子,与粒子电极混合后构成三维电极反应器的床层填料,对染料废水进行电催化降解实验,并对以石英砂、乙酸纤维素涂膜活性炭为绝缘粒子的实验结果进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

均苯四羧酸二酐(PMDA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

圆柱型活性炭:TX-408,上海唐新活性炭公司;

阳极 OCr18Ni9Ti 不锈钢板:太原钢铁集团公司;

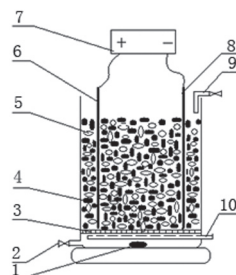
阴极石墨:南通三圣石墨科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

直流稳压电源:WYJ302-1型,复旦大学科教仪器厂;

紫外可见分光光度计:TU-1800SPC型,北京普析通用仪器有限责任公司;

三维电极反应装置如图1所示。



1—磁力搅拌器;2—排水管道;3—多孔支撑板;4—粒子电极;
5—绝缘粒子;6—阳极板;7—直流稳压电源;
8—阴极板;9—进水管;10—进气管

图1 三维电极反应器

1.3 PI绝缘粒子的制备

(1) 将 $\varnothing 4$ mm圆柱型活性炭用蒸馏水浸泡8~12 h,冲洗数次后置于烧杯中,煮沸10~15 min,静置冷却后滤去水分,放入烘箱中烘干后待用。

(2) 聚酰胺酸合成见文献[9]。

(3) 将预处理后的活性炭浸渍在聚酰胺酸溶液中,轻微搅动后取出,平摊在玻璃平板上使活性炭表面形成聚酰胺酸薄膜,置入真空烘箱中,升温至110℃并保温50 min脱除溶剂,继续升温至310℃并保温60 min后,热亚胺化形成PI薄膜。将涂膜绝缘粒子取出自然冷却至室温,重复上述浸渍涂膜、脱水环化步骤1次即可制备得表面包覆均匀致密的PI薄膜的绝缘粒子。

1.4 测试与分析

化学需氧量(COD)采用重铬酸钾法测定,色度采用紫外可见分光光度计测定。

脱色率和COD去除率分别按式(1)和式(2)计算:

$$\text{脱色率} = (1 - A_t / A_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{COD去除率} = (1 - \text{COD}_t / \text{COD}_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_0 为染料废水初始吸光度, A_t 为电降解过程中 t 时刻染料废水吸光度。 COD_0 为染料废水初始COD值, COD_t 为电降解过程中 t 时刻染料废水的COD值。

将PI绝缘粒子与活性炭粒子电极按一定体积

比均匀混合后,作为床层填料填充至反应器平板主电极间;将配置好的一定浓度的染料废水加入至反应器中,待床层填料达到吸附平衡后,将废水排出,重新加入新鲜染料废水,开始电解实验,每隔一定的时间取样测试。

2 结果与讨论

2.1 绝缘粒子与活性炭体积比的影响分析

通过改变床层填料中 PI 绝缘粒子与活性炭粒子的不同体积比,考察其对电催化降解效果的影响,以确定床层填料中绝缘粒子与活性炭粒子的最佳体积比。表 1 为绝缘粒子与活性炭体积比对降解率的影响(实验条件:电解电压 20 V,主电极极间距 5 cm,活性蓝 K-R 初始浓度 200 mg/L,初始 pH 值为 7,电流密度 20 mA/cm²,电解时间 60 min)。

表 1 绝缘粒子与活性炭粒子体积比对降解效果的影响

项目	$V_{\text{绝缘粒子}}/V_{\text{活性炭粒子}}$					
	0	1/4	1/3	1/2	2/3	1
COD 去除率/%	56.3	62.9	64.4	60.5	58.7	52.8
脱色率/%	70.1	78.3	81.7	75.4	71.5	68.1

由表 1 可见,当床层填料中绝缘粒子含量较小而活性炭过量时,活性炭直接接触造成短路,使得床层中活性炭粒子受静电感应成为粒子电极的比例低,因而体系的降解效率低。随着绝缘粒子与活性炭粒子体积比的增加,脱色率和 COD 去除率不断提高,当绝缘粒子与活性炭体积比达到 1/3 时,脱色率与 COD 去除率最高,说明 PI 绝缘粒子的加入有效减少了床层填料中粒子电极间的短路电流,提高了三维电极体系对染料废水的降解效率。此后,继续增加绝缘粒子,脱色率与 COD 去除率反而下降。这是因为绝缘粒子的功能是阻止床层中粒子电极间的直接接触而导致的短路电流,绝缘粒子本身不能起到微电解池的作用,因此,随着绝缘粒子与活性炭体积比的增加,绝缘效果提高,但活性炭粒子比例越来越小。表 1 数据以及对其它染料废水的实验均表明,床层中绝缘粒子与活性炭体积比控制在 1/3 为佳。

2.2 操作条件的影响分析

(1) 电解电压的影响。

电解电压对降解效果的影响见图 2。由图 2 可见,在 15~25 V 范围内,脱色率和 COD 去除率均随电压的加大而提高,当电压达到 25 V 时, COD 去除率达到最高。这是由于外加电压的增大,使得床层中因静电感应而成为粒子电极的粒子数目的比例,即粒子电极的复极化率提高,同时外加电压的增

大增加了电化学反应的动力。由图 2 还可看出,若继续加大电压至 30 V 时,虽然脱色率仍然提高,但提高的幅度已很小,而 COD 去除率略微下降,这可能是因为过高的电压加剧了活性炭表面上的水解或出现其它副反应所致^[10],因此,电解电压以 25 V 为最佳。

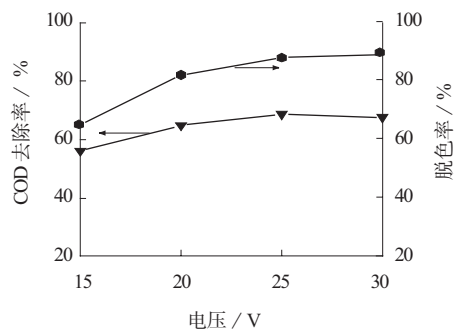


图 2 电解电压对降解效果的影响

(2) 电流密度的影响。

维持外加电压为 25 V 与其它条件不变,改变电流密度,考察其对降解效果的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可见,当电流密度由 13.3 mA/cm² 增至 20 mA/cm² 时,脱色率、COD 去除率亦获得显著提高。表明适宜的电流密度能提高染料在电极表面的电子迁移速率,有利于染料的直接氧化降解,同时增加·OH 在电极表面的产率,促进染料的间接氧化降解,但当电流密度大于 20 mA/cm² 后, COD 去除率下降极其缓慢,而脱色率下降趋势明显,这是因为过高的电流密度造成阳极极化、加重析氧等副反应从而降低电解效率^[11]。此外,电流密度过大也会引起短路电流与旁路电流。图 3 表明最佳电流密度为 20 mA/cm²。

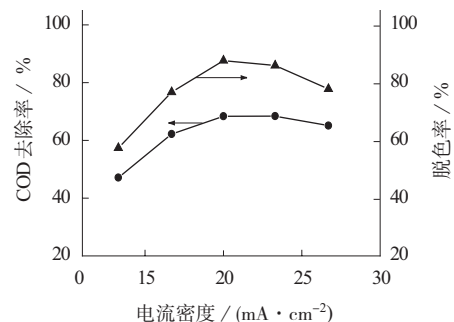


图 3 电流密度对降解效果的影响

(3) 初始 pH 值的影响。

对不同初始 pH 值的染料废水的电降解结果(电解时间 60 min)见表 2。表 2 表明,在 pH 值为 2~5 的范围内,染料废水色度和 COD 均能得到较好的去除,最佳初始 pH 值为 4。溶液 pH 值不仅影响

主电极和粒子电极对染料的吸附,也影响主电极和粒子电极表面的电荷,从而影响整个体系的电催化氧化效率;在碱性条件下析氧电位的降低,增加了副反应,降低了电流效率,从而影响电解效果。而在酸性环境中,染料氧化过程中的中间产物较容易被进一步降解,促进电极将其表面的水电解催化转为过氧化氢,加快染料分子的氧化降解。此外,酸性条件下的羟基自由基有更强的氧化性,染料更容易被氧化。但 pH 值越低,越有利于 H⁺ 在阴极板和粒子电极的阴极端还原成 H₂,减少了双氧水产率从而减少了羟基自由基的产率^[12]。

表 2 pH 值对降解效果的影响

项目	pH 值					%
	2	4	5	7	10	
COD 去除率	74.9	77.6	73.5	66.3	63.3	
脱色率	92.7	95.8	92.2	87.6	84.5	

(4) 曝气量的影响。

通过控制通气流量,考察曝气量对降解效果的影响,结果见图 4。图 4 表明,随着曝气量从 0 逐步加大至 2 L/min,电催化降解效果稳步提高。因为通入的空气补充了氧化过程中不断消耗的氧,促进·OH 的产生,提高了反应速率,同时通气起搅拌作用,强化了传质;此后脱色率和 COD 去除率均随曝气量的增加而下降,因为过大的曝气量降低了染料在电极表面的吸附,并使电催化过程中产生的双氧水和羟基自由基淬灭,从而降低降解效率。适宜的曝气量为 2 L/min。

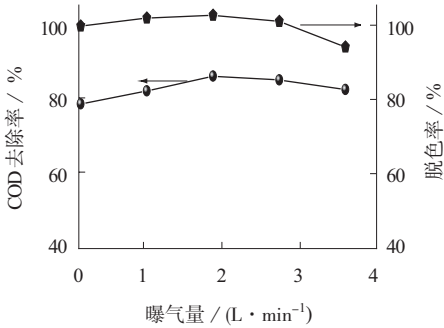


图 4 曝气量对降解效果的影响

2.3 染料废水降解过程中的光谱表征与分析

通过上述实验,得出本实验最佳工艺操作条件:绝缘粒子与活性炭粒子体积比 1/3,电解电压 25 V,染料废水初始 pH 值为 4,电流密度为 20 mA/cm²,曝气量为 2 L/min。

图 5 为电催化氧化过程中染料溶液的紫外-可见光谱图。在可见光区波长 $\lambda=436, 464, 577$ nm 处的特征吸收峰,为萘环和苯环形成的大共轭结构所

引起,在紫外区波长 $\lambda=310 \sim 317$ nm 的吸收峰主要由苯环、萘环及杂环等不饱和基团所引起^[11-12]。谱图显示,随着电解的进行,紫外和可见光区的特征峰不断被削弱,电解 30 min 时,可见光区的特征吸收峰大幅减弱,60 min 时特征吸收峰已完全消失,表明活性蓝 K-R 分子结构中的偶氮共轭发色基团—N=N—已被氧化殆尽,紫外区特征吸收峰尽管尚未完全消失,但其峰值亦已很小。这时肉眼观察水样清澈透明。

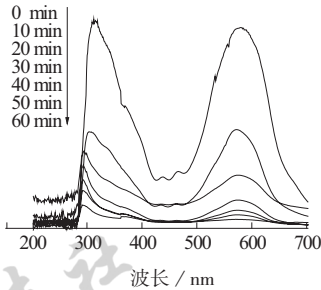


图 5 电催化氧化过程中染料溶液紫外-可见光谱图

2.4 不同绝缘粒子降解效果比较

分别以石英砂、乙酸纤维素涂膜活性炭、PI 绝缘粒子作为绝缘粒子,绝缘粒子与活性炭体积比均为 1/3,按相同操作条件电解 40 min 的结果如表 3 所示。

表 3 不同绝缘粒子的降解效果比较

项目	绝缘粒子种类			%
	石英砂	乙酸纤维素涂膜活性炭	PI 绝缘粒子	
COD 去除率	65.5	69.1	77.3	
脱色率	83.2	86.3	92.8	

表 3 表明,石英砂作为绝缘粒子的效果最差,这主要是由于石英砂颗粒的密度、形状大小与活性炭相差甚大,很难将石英砂均匀地分散在活性炭粒子电极中所致。而乙酸纤维素涂膜活性炭能够均匀地分散在床层中,但乙酸纤维素膜绝缘性能不如 PI,加之在酸性液体中乙酸纤维素膜发生水解,导致体系对废水的降解效果比采用 PI 绝缘粒子低。

表 4 为不同绝缘粒子在电催化氧化 5 min 时的瞬时电流效率,计算方法按文献[13]。结果表明,采用 PI 绝缘粒子时三维电极反应器的瞬时电流效率最高,说明 PI 绝缘粒子比石英砂和乙酸纤维素涂膜活性炭更能有效减少粒子电极间的短路电流,提高床层填料中粒子电极的复极化率。

表 4 不同绝缘粒子的瞬时电流效率

项目	绝缘粒子种类		
	石英砂	乙酸纤维素涂膜活性炭	PI 绝缘粒子
瞬时电流效率	0.51	0.57	0.71

2.5 PI 绝缘粒子的耐酸碱性

配置不同 pH 值的溶液,将 PI 绝缘粒子浸渍其中,三天后取出观察和实验,表明 PI 绝缘粒子能很好地耐受 pH 值为 1~12 的溶液腐蚀,依然保持良好的绝缘性能,而且长期使用后未发生 PI 薄膜脱落现象,表明薄膜与活性炭结合牢固。当 pH 值大于 13 时 PI 薄膜开始出现溶解,并随 pH 值的加大而加大。但 PI 绝缘粒子的耐酸碱腐蚀性能已远好于乙酸纤维素涂膜活性炭,因而作为复极性三维电极反应器的绝缘粒子,其适用范围将更为广阔。

3 结论

通过浸渍涂膜、脱水环化制备了 PI 绝缘粒子,应用于三维电极反应器对染料废水的电催化氧化降解实验,为 PI 提供了一种新的应用。

(1) PI 绝缘粒子具有优异的电绝缘性能,PI 绝缘粒子与粒子电极形状结构、尺寸大小、密度等相同或相近,绝缘粒子能够均匀分布在粒子电极中。

(2) PI 绝缘粒子有效减小了短路电流,提高了电流效率,提高了三维电极反应器对染料废水的电解效果。

(3) 床层中绝缘粒子与活性炭粒子最佳体积为 1/3。

(4) PI 绝缘粒子耐腐蚀性强,使用寿命长,应用范围广。

参考文献

- [1] 薛松宇. 三维电极反应器处理染料废水的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2005:10-16.
Xue Songyu. Studies on the treatment of dye-wastewater with three-dimensional electrode reactor[D]. Tianjin: Tianjin University, 2005:10-16.
- [2] 马宏瑞,王立璇,任健,等. 三维电极对酸性大红 G 的脱色研究 [J]. 陕西科技大学学报, 2009, 279(6):59-63.
Ma Hongrui, Wang Lixuan, Ren Jian, et al. Study on decoloration of acid red-G with three dimensional electrode[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2009, 279(6):59-63.
- [3] 胡俊生,苑晓叶,张喆,等. 复极电催化氧化对苯二酚废水实验研究 [J]. 科技信息, 2009(21):8-9.
Hu Junsheng, Yuan Xiaoye, Zhang Zhe et al. Experimental study on p-benzenediol wastewater treatment by bipolar electrocatalysis oxidation[J]. Science & Technology Information, 2009(21):8-9.
- [4] 程琳,李亚峰,班福忱,等. 不同粒子电极对三维电极法处理苯酚废水影响的研究 [J]. 化工技术与开发, 2009, 38(11):46-49.
Cheng Lin, Li Yafeng, Ban Fuchen, et al. Study on influence of different particle electrodes on treatment of phenol wastewater by three-dimensional electrode[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2009,38(11):46-49.
- [5] 田蝉蝉. 三维电极技术在中水回用中的实验研究 [D]. 石家庄: 河北工程大学, 2010:27-29.
Tian Chanchan. Study on three-dimensional electrode technology in the field of water reuse[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Engineering, 2010:27-29.
- [6] 盛怡. 复极性负载型三维粒子电极降解苯酚废水的研究 [D]. 上海: 同济大学, 2006.
Sheng Yi. The study on the degradation of aqueous phenol by supported bipolar three-dimension particle electrodes[D]. Shanghai: Tongji University, 2006.
- [7] Khazaka R, Locatelli M L, Diahm S. Effects of mechanical stresses, thickness and atmosphere on aging of polyimide thin films at high temperature[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013(98):361-367.
- [8] Ryohei Shindo, Masanori Kishida, Hideaki Sawa, et al. Characterization and gas permeation properties of polyimide / ZSM-5 zeolite composite membranes containing ionic liquid[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 454(15):330-338.
- [9] 景晓辉. 聚酰胺酸合成工艺与聚酰亚胺膜制备及表征 [J]. 应用化工, 2004, 33(6):33-36.
Jing Xiaohui. Study on process for synthesis of polyamic acid and preparation and characterization of polyimide membrane[J]. Applied Chemical Industry, 2004,33(6):33-36.
- [10] 温青,胡宝瑞,殷金玲. 新型电化学体系对 4-氯苯酚的降解 [J]. 中国环境科学, 2008, 28(9):851-855.
Wen Qing, Hu Baorui, Yin Jinling. Degradation of 4-chlorophenol in a new electrochemical oxidation system[J]. China Environmental Science, 2008, 28(9): 851-855.
- [11] 俞杰飞,周亮,王亚林,等. 掺硼金刚石薄膜电极电催化降解染料废水的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(5):648-652.
Yu Jiefei, Zhou Liang, Wang Yalin, et al. Study on the degradation of dye solution using boron-doped diamond thin film electrode[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2004, 18(5):648-652.
- [12] 景晓辉,丁欣宇,蔡再生. 电催化氧化降解活性红紫 X-2R 染料废水的研究 [J]. 南通大学学报 (自然科学版), 2011, 10(1):44-48.
Jing Xiaohui, Ding Xinyu, Cai Zaisheng. Electrocatalytic oxidation of reactive red violet X-2R[J]. Journal of Nantong University (Natural Science Edition), 2011,10(1):44-48.
- [13] Xiong Ya, Karlsson H T. An experimental investigation of chemical oxygen demand removal from the wastewater containing oxalic acid using three-phase three-dimensional electrode reactor[J]. Advances in Environmental Research, 2002(7):139-145.