

# 磁性 MCM-41 分离回收 RT 培司废水中四甲基氢氧化铵的研究

李 裕, 米 琴, 薛泽慧

(中北大学 化工与环境学院, 太原 030051)

**摘 要:** 硝基苯法合成 RT 培司(4-氨基二苯胺)的废水色度高、组分复杂、催化剂四甲基氢氧化铵(TMAOH)难以分离回收。提出采用磁性 MCM-41 对 RT 培司废水中有机副产物进行选择吸附分离。制备的磁性 MCM-41 样品采用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、N<sub>2</sub> 吸附-脱附和振动样品磁强计(VSM)等手段进行表征。结果表明, 磁性 MCM-41 颗粒的粒径范围为 200~300 nm, BET 比表面积约为 655.2 m<sup>2</sup>/g, 孔径分布为 0.5~4 nm, 内核铁酸镍的存在使磁性 MCM-41 具有超顺磁性。吸附研究表明磁性 MCM-41 对 RT 培司废水中吩嗪、偶氮苯和苯胺等有机物具有良好吸附作用, 经 5 次吸附磁分离后, RT 培司废水中四甲基氢氧化铵能够达到回用要求, 吸附后的磁性 MCM-41 在外加磁场下极易分离。

**关 键 词:** RT 培司废水; 磁性 MCM-41; 四甲基氢氧化铵; 吸附分离

中图分类号: O644 文献标识码: A

## Magnetic MCM-41 for TMAOH Recovery from RT Base Wastewater

LI Yu, MI Qin, XUE Ze-Hui

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** RT base wastewater has high colority, complex components and troubles to recover the TMAOH catalyst in the process of RT base production by nitrobenzene method. Selectively adsorption and separation of by-product from RT base wastewater with magnetic MCM-41 adsorbent was proposed to recover the TMAOH. The magnetic MCM-41 samples prepared were characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption-desorption vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that the samples had an obvious core-shell structure with an average size of about 200~300 nm in diameter. The N<sub>2</sub> adsorption-desorption results showed that the magnetic MCM-41 exhibited micro-mesoporous structure with specific area of 655 m<sup>2</sup>/g and pore size distribution of 0.5-4 nm. The as-prepared magnetic MCM-41 displayed typical super paramagnetic property due to the inside component of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The adsorption experiments showed that magnetic MCM-41 selectively adsorbed phenazine, azobenzene and aniline from RT base wastewater. TMAOH aqueous solution could be reused after 5 times adsorptive separation. The synthesized magnetic MCM-41 exhibits high adsorption efficiency and potential applications for the recover for TMAOH catalyst from RT base wastewater with the help of magnetic separation.

**Key words:** RT base wastewater; magnetic MCM-41; TMAOH; adsorption and separation

RT培司是生产橡胶防老剂的重要中间体, 广泛应用于染料、纺织、印刷、制药和橡胶助剂等行业。

收稿日期: 2015-11-30; 收到修改稿日期: 2015-12-29

基金项目: 山西省科技重大专项资助(20111101013)

The Major Program of Science and Technology of Shanxi Province (20111101013)

作者简介: 李 裕(1974-), 男, 副教授. E-mail: hgliyu@nuc.edu.cn

RT培司工业生产工艺路线有苯胺法、二苯胺法、甲酰苯胺法和硝基苯法等<sup>[1-2]</sup>。其中, 硝基苯法是以硝基苯和苯胺为原料, 以TMAOH为催化剂, 发生缩合反应生成4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺, 再经过催化加氢还原获得RT培司产品<sup>[3]</sup>。硝基苯法生产RT培司条件温和, 副产物少, 工艺先进, 1998年获美国克林顿总统绿色化学挑战奖。然而, 硝基苯法生产RT培司也会产生少量吩噻、偶氮苯和苯胺等副产物, 这些副产物最终累积到RT培司生产废水, RT培司废水色度高、气味重、粘度大、组成复杂, 极难分离。由于该废水中的TMAOH催化剂价格昂贵, 必需回收重复使用, 因此, 研究RT培司废水中TMAOH回收方法对降低生产成本和清洁生产具有重要意义。

MCM-41分子筛具有丰富的孔隙结构、巨大的比表面积和稳定的化学性质<sup>[4-5]</sup>。对大分子有机物具有良好的吸附作用, 常用于染料废水的吸附分离<sup>[6-10]</sup>。但是, 由于MCM-41分子筛孔径多分布于中孔范围, 微孔甚少, 不能有效吸附苯胺等有机小分子, 因此采用常规MCM-41分子筛吸附分离RT培司废水的效果并不明显。另外, 吸附后固液分离时, RT培司废水中悬浮物和MCM-41均被截留在滤饼层, 导致MCM-41很难再生, 不能重复使用。磁性吸附剂用于有机废水处理时具有分离方便的特征<sup>[11-12]</sup>。本研究通过构造磁性MCM-41, 实现对RT培司废水中吩噻、偶氮苯和苯胺选择性吸附分离, 使TMAOH达到RT培司生产的回用要求。

## 1 实验方法

### 1.1 磁性 MCM-41 的制备

称取0.5 g CTAB溶于100 mL的蒸馏水, 再加入30 mL乙醇和10 mL氨水(25%)充分搅拌, 均匀混合。缓慢滴加2 mL的TEOS, 添加完毕后, 在室温下继续搅拌3 h, 得到乳白色悬浊液。再加入0.2 g自制的纳米铁酸镍和0.2 g PEG4000, 继续强烈搅拌2 h, 将上述溶液转移至均相搅拌水热反应釜, 在110℃下晶化48 h后, 所得灰色产物经过滤、洗涤、烘干, 再在马弗炉中550℃焙烧5 h, 得到磁性MCM-41, 标记为M-MCM-41。为了对比性能, 按上述条件制备不加磁核的为MCM-41。

### 1.2 催化剂的表征

在Tristar 3000型比表面积-孔径分析仪上测试磁性MCM-41样品N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线, 比表面积由BET公式计算, 孔体积及孔径分布则由等温吸

附曲线和BJH方法计算。用Dmax-2000型X射线衍射仪测试样品的晶体结构, Cu靶K $\alpha$ 射线, 射线管电压40 kV, 电流100 mA。用透射电子显微镜Hitachi-800和扫描电子显微镜Hitachi S-450观测样品的形貌。用振动磁强计(VSM, Lakeshore 7407)测定样品的磁滞回线。

### 1.3 吸附性能实验

在间歇搅拌釜中进行RT培司废水的吸附研究, 取100 mL过滤后的RT培司废水, 加入1 g磁性MCM-41, 在150 mL的锥形瓶中机械搅拌使吸附剂呈悬浮态, 间隔取样分析溶液中各组分浓度。用高效液相色谱法测定吩噻、偶氮苯、苯胺的浓度, HP1090型液相色谱, 分析柱: Extend-C18 250×4.6 mm, 流动相为甲醇与水溶液, 体积比(V/V=60:40), 流速0.6 mL/min, 检测波长为254 nm。进样量: 10  $\mu$ L。采用盐酸滴定法测定TMAOH的浓度, 具体过程如下: 称取过滤后的RT培司废水3~3.5 g, 加入50 mL蒸馏水稀释, 用移液管加入10 mL氯化钡(10%)溶液, 振荡混合, 滴加酚酞指示剂, 体系呈红色, 用标定好的盐酸溶液(36%~38%)滴定至红色消失。TMAOH浓度计算公式为:

$$X = \frac{(V - V_0) \times C \times 91.15}{m \times 1000}$$

式中:  $X$ —样品的TMAOH百分含量, %;  $V$ —滴定消耗盐酸标准溶液体积, mL;  $V_0$ —滴定空白试样消耗盐酸标准溶液的体积, mL;  $m$ —溶液的质量, g;  $C$ —盐酸标准溶液的浓度, mol/L; 91.15—四甲基氢氧化铵的摩尔质量, g/mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图1为磁性MCM-41样品的TEM和SEM照片。从图1(a)可以看出, 样品为颗粒聚集体, 颗粒内部杂乱包裹着铁酸镍, 颗粒呈不规则型, 直径约为200~300 nm。从图1(b)可见, 样品颗粒杂乱堆集, 孔道结构大小和深浅均不规则, 但颗粒表面平滑, 包覆良好。

### 2.2 物相分析

图2为磁性MCM-41样品XRD图谱, 在 $2\theta=18.5^\circ(110)$ 、 $30.2^\circ(220)$ 、 $35.4^\circ(311)$ 和 $43.2^\circ(400)$ 出现NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>特征峰, 且M-MCM-41和NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>衍射峰的位置和强度均相同, MCM-41以无定形态存在。由图2插图可见, M-MCM-41与纯硅MCM-41相比, 在 $2\theta=1^\circ\sim5^\circ$ 只出现(100)特征峰, 且衍射强度有所降

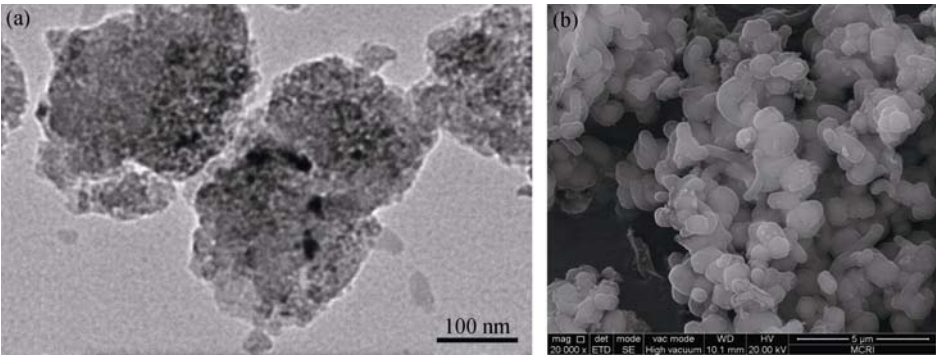


图 1 磁性 MCM-41 的 TEM(a)和 SEM(b)照片  
Fig. 1 TEM (a) and SEM (b) images of the magnetic MCM-41 particles

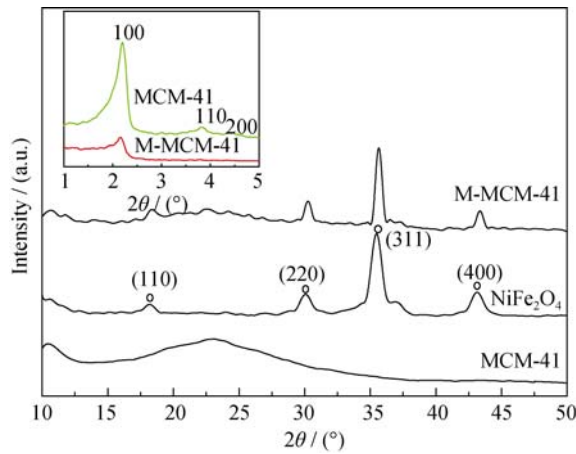


图 2 磁性 MCM-41 的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of the magnetic MCM-41 particles samples

低, 表明引入  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  对 MCM-41 的六方有序孔道有所破坏。

2.3  $\text{N}_2$  吸附-脱附分析

图3为磁性MCM-41的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温曲线, 两种样品在低压区域 $P/P_0 < 0.4$ 有明显吸附, 表明存在大量微孔结构; 在 $0.4 < P/P_0 < 0.7$ 时, 存在明显H2型回滞环, 表明磁性MCM-41存在介孔结构。由图3插图可见磁性MCM-41孔径分布特征。表1中列出了MCM-41和磁性MCM-41的比表面积及孔径大小, MCM-41引入 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 后, BET比表面积从 $988 \text{ m}^2/\text{g}$ 减小到 $655.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

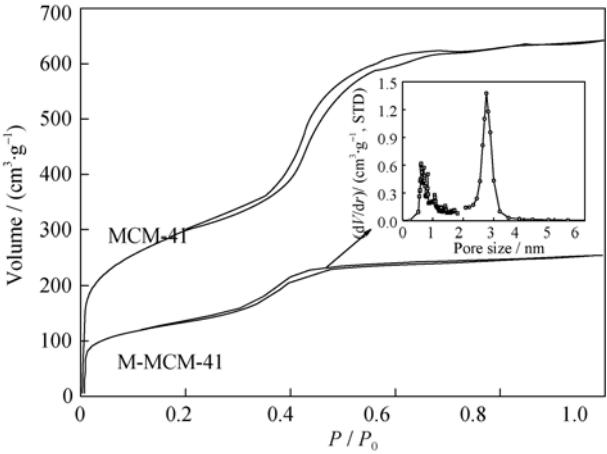


图 3 磁性 MCM-41 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线  
Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of the magnetic MCM-41 samples

2.4 磁分离性能

图4为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 和磁性MCM-41样品的磁滞回线,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 和磁性MCM-41的饱和磁化强度分别为4.3和 $2.8(4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb} \cdot \text{m}/\text{kg})$ , 饱和磁化强度降低是由于包覆后磁性物质所占质量百分比降低和包覆层阻碍磁化效应共同作用所致。磁性MCM-41的超顺磁性归因于 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 当外加磁场为零时, 样品的剩磁也趋于零, 外加磁场增强时, 样品很快达到饱和磁化, 这种超顺磁性特征为磁性MCM-41的高效回收提供可能。从图4插图可以看出, 磁性MCM-41在外部磁铁的作用下, 能够快速彻底分离。

表 1 磁性 MCM-41 的比表面积及孔径分布  
Table 1 Specific surface area and pore size distribution of the magnetic MCM-41

Samples	Surface area/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Microporous av- erage pore size/nm	Pore volume of micropores/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Mesoporous av- erage pore size/nm	Total pore volume of pores/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
MCM-41	988.0	0.87	0.42	2.78	1.12
Magnetic MCM-41	655.2	0.56	0.32	2.77	0.56

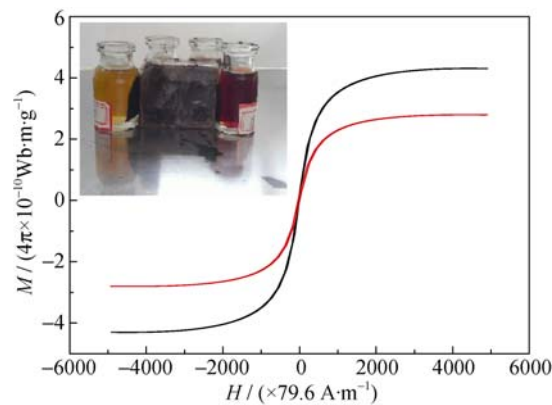


图 4  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  和磁性 MCM-41 样品的磁滞回线  
Fig. 4 Magnetization of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and magnetic MCM-41 samples

2.5 磁性 MCM-41 吸附分离 RT 培司废水

图 5 为磁性 MCM-41 吸附分离 RT 培司废水的循环使用效果, 由图可见, 经五次吸附分离后, TMAOH 的浓度变化很小, 保持在 20%左右; 废水中吩嗪、偶氮苯和苯胺浓度随着吸附次数增加明显降低, 由内插图也可见其色度变浅, 5 次吸附后溶液透明, 实现了选择性吸附。

表 2 为室温下磁性 MCM-41 吸附分离 RT 培司废水 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合参数, 从表 2 可以看出, 磁性 MCM-41 样品对吩嗪、偶氮苯和苯胺的 Langmuir 最大吸附量分别为 403、480 和 387 mg/g, Langmuir 方程拟合相关系数  $R^2$  高于 Freundlich 等温方程, 表明磁性 MCM-41 吸附活性位均匀, 且以单层吸附为主。

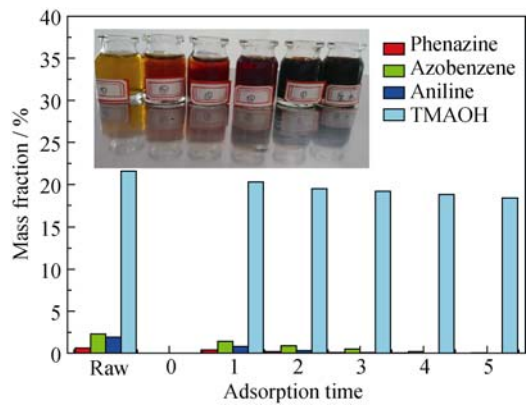


图 5 磁性 MCM-41 吸附分离 RT 培司废水的循环使用效果  
Fig. 5 Reused adsorption separation from RT base wastewater of the magnetic MCM-41 samples

表 2 磁性 MCM-41 对 RT 培司废水等温吸附拟合参数  
Table 2 Isotherm parameters for organics adsorption onto magnetic MCM-41

Isotherm equation	Parameters	Phenazine	Azobenzene	Aniline
Langmuir	$q^0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	403	480	387
	$b/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	2.49	25.30	6.74
	$R^2$	0.99	0.98	0.99
Freundlich	$K/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	7.17	10.10	7.30
	$n$	1.70	3.70	1.35
	$R^2$	0.97	0.86	0.94

磁性MCM-41吸附分离RT培司废水的机理可用图6说明, 磁性MCM-41主要吸附苯胺(0.58×0.55×0.49 nm)、吩嗪(0.94×0.69×0.49 nm)、偶氮苯(0.99×0.68×0.49 nm)或氢化偶氮苯(0.97×0.68×0.55 nm)分子, 几乎不吸附离子型的TMAOH, 从而实现RT培司废水的选择性吸附分离。

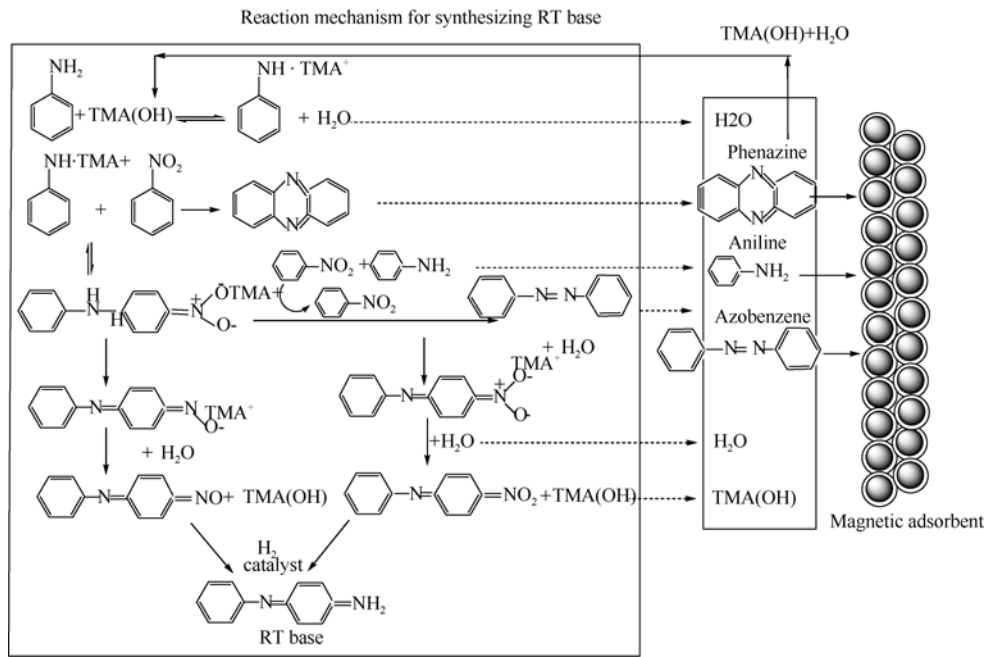


图 6 磁性 MCM-41 吸附分离 RT 培司废水中四甲基氢氧化铵机理示意图  
Fig. 6 TMAOH separation mechanism from RT base wastewater by using magnetic MCM-41

### 3 结论

1) 采用水热合成法制备了磁性 MCM-41 分子筛, 磁性 MCM-41 具有较高的比表面积和丰富的孔隙结构。

2) 磁性 MCM-41 分子筛可以选择性地吸附 RT 培司废水中吩嗪、偶氮苯和苯胺有机物, 基本不吸附离子态的 TMAOH, 且在外加磁场条件下很容易固液分离。

#### 参考文献:

- [1] ZHOU ZHI-GUO, ZHANG JIAN-PING, WANG ZHENG-FANG. Research of reaction condition on catalytic synthesis 4-aminodiphenylamine intermediate product used composite phase transfer catalyst. *Fine Chemical Intermediates*, 2015, **45**(1): 69–72.
- [2] DING JUN-WEI, GONG HUI-HUI. Techno-economic analysis on 3000 t/a 4-aminodiphenylamine production by nitrobenzene method. *Chemical Industry*, 2008, **26**(10): 32–35.
- [3] MICHAEL K STERN, FREDRICK D HILEMAN, JAMES K BASHKIN. Direct coupling of aniline and nitrobenzene: a new example of nucleophilic aromatic substitution for hydrogen. *J. Am. Chem.*, 1992, **114**(23): 9237–9238.
- [4] XU YI-MING. Synthesis and characterization of high-quality mesoporous molecular sieve MCM-41s. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1999, **20**(5): 670–674.
- [5] CUI JUN, YUE YING-HONG, LIU YI, *et al.* Abnormal adsorption isotherms of MCM-41 molecular sieve and catalysts. *Acta Chimica Sinica*, 1997, **55**: 974–978.
- [6] ZHANG BO, SHEN LIAN, ZHOU CHUN-HUI, *et al.* Synthesis of silica mesoporous molecular sieve MCM-41. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2001, **15**(1): 29–34.
- [7] SHEN BAO-JIAN, HUANG HAI-YAN, XU CHUN-MING, *et al.* Synthesis and characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve. *Acta Chimica Sinica*, 2003, **61**(12): 1906–1910.
- [8] LEE CHUNG-KUNG, LIU SHIN-SHOU, JUANG LAIN-CHUEN, *et al.* Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **147**: 997–1005.
- [9] QIN QING-DONG, MA JUN, LIU KE. Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**: 133–139.
- [10] JUANG LAIN-CHUEN, WANG CHENG-CAI, LEE CHUNG-KUNG. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. *Chemosphere*, 2006, **64**: 1920–1928.
- [11] DHRUV MEHTA, SIDDHARTH MAZUMDAB, SINGH S K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—a review. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, **7**: 244–265.
- [12] RITU D. AMBASHTA, MIKA SILLANPÄÄ. Water purification using magnetic assistance: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **180**: 38–49.