

文章编号:1006-9941(2022)10-0988-07

离子交换树脂回收废水中3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)

龚赛花¹,鲁志艳²,李志华²,蔡春¹

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730999)

摘要: 为处理3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)精制过程产生的有害酸性废水,研究采用碱性阴离子交换树脂吸附的方法处理废水并回收NTO。通过静态吸附实验筛选出4种市售树脂(D301、D201、D311、IRA402)中吸附效果较佳的树脂,并研究了吸附时间及废水初始浓度对树脂吸附NTO的影响;通过动态吸附实验进行了模拟废水的pH、初始浓度及流速的筛选,得到最佳的吸附条件,筛选效果较佳的脱附剂,并在最佳条件下进行了吸附脱附的5次重复实验,对脱附液进行酸化及萃取处理回收NTO。结果表明D301湿树脂对NTO有较好的吸附能力,吸附曲线符合Langmuir方程,由方程可推得其理论饱和吸附量为232 mg·mL⁻¹。在模拟废水的初始浓度为8 mg·mL⁻¹,流速3 BV·h⁻¹,pH 3时,D301对NTO的吸附效果最佳,饱和吸附容量为205 mg·mL⁻¹。树脂经10%NaOH溶液脱附,脱附效果最好,脱附率可达到98%。重复实验中,NTO的回收率为82%~88%,表明树脂性能稳定,可循环使用。可见碱性离子交换树脂吸附废水中NTO方法可行,具有实际应用前景。

关键词: 离子交换树脂;3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO);废水;回收;含能材料

中图分类号: TJ5; TL284; X703

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022050

0 引言

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的爆轰性能接近黑索今(RDX),但感度和三氨基三硝基苯(TATB)相当,是一种综合性能优良的钝感含能炸药,在不敏感弹药领域已得到广泛应用^[1-5]。NTO的工业化生产工艺是以1,2,4-三唑-5-酮(TO)为原料,以浓硝酸为硝化剂,经硝化反应后得到NTO。由于粗产品中夹带了一定的硝酸,工艺需要用水对粗品进行重结晶^[6]。

NTO粗品重结晶所产生的酸性废水的排放对环境会造成危害,不仅污染土壤及淡水,且NTO降解缓慢。最初的生物转化产物比母体硝基化合物毒性更大,这些化合物往往具有致癌性^[7-8]。另一方面,NTO较好的水溶性也导致产品在重结晶过程中的损失^[9]。因此,研究废水中NTO的回收具有重要意义。

目前,国内外对于NTO废水的研究并不多。已有的方法大多是通过还原和降解来去除NTO。如1999年Campion等^[10]采用微生物降解处理NTO废水。Eberly等^[11]通过异养或自养的反硝化有效去除NTO。降解虽然是处理废水的有效方法,但是处理周期长。Kalyani等^[12]通过厌氧污泥将NTO还原为3-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO)。Michael等^[13]将NTO电还原成一种新的偶氮三唑酮(AZTO),AZTO易沉淀,达到去除NTO的目的。RoyChowdhury等^[14]发现在废水中培育的香根草可以吸收其中的NTO,并证明了叶片分泌物中含有NTO的晶体,但该方法耗费时间较长,实际应用的可行性也有待确定。这些处理方法可以在一定程度上去除废水中的NTO,但无法有效的回收NTO。

离子交换树脂吸附法是一种废水处理领域应用较为广泛的方法。当树脂与废水接触时,电离的活性基团与溶液中的离子进行交换,将废水中的物质分离、去除。离子交换过程可逆,可用脱附剂进行再生,实现多次重复利用。Chen等^[15]研究利用离子交换树脂降低生物柴油中的金属离子含量。Klimonda等^[16]发现强酸性大孔C150H阳离子交换树脂可以有效去除表面活性剂成分苯扎氯铵(BAC)。Li等^[17]提出了一种新型

收稿日期:2022-03-10;修回日期:2022-04-19

网络出版日期:2022-06-08

作者简介:龚赛花(1998-),女,硕士,主要从事废水处理。

e-mail:1693282028@qq.com

通信联系人:蔡春(1965-),男,教授,主要从事含能材料及催化剂

固定化技术研究。e-mail:c.cai@njjust.edu.cn

引用本文:龚赛花,鲁志艳,李志华,等.离子交换树脂回收废水中3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)[J].含能材料,2022,30(10):988-994.

GONG Sai-hua, LU Zhi-yan, LI Zhi-hua, et al. Recovery of 3-Nitro-1,2,4-Triazole-5-One (NTO) from Wastewater by Ion Exchange Resin[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(10):988-994.

的离子交换树脂和活性炭集成工艺,用于处理代谢废物的凝结水。Bakouri等^[18]研究了利用离子交换树脂从海水中回收锂的可行性。Vincio等^[19]采用阳离子交换树脂从含有铁杂质的酸性溶液中选择性回收钒。基于此,本研究拟将离子交换树脂用于NTO的回收研究。

考虑到NTO具有弱酸性的特点($pK_a=3.67$)^[20],碱性的阴离子交换树脂会有更好的吸附性能。本研究从回收NTO的目的出发,探究较佳的吸附和脱附工艺条件,以期达到最佳的NTO回收效果。首先在静态吸附实验中通过对比市售树脂对NTO的平衡吸附量筛选出较好的树脂。用吸附最佳的树脂进行动态吸附实验,对pH、初始浓度和流速等吸附条件进行了筛选,得到吸附效果最好的处理参数,再选出脱附效果较好的脱附剂。在吸附及脱附的循环实验中研究树脂循环使用的稳定性以及NTO回收的可行性。

与将废水中NTO还原为其他物质再处理的方法对比,本研究着重于将工艺损失的NTO回收再利用,实现废物资源化,提高经济效益。相比于微生物对NTO的缓慢降解和植物在废水中的长期培育,离子交换树脂吸附去除NTO的方法更加便捷高效。本研究实验证明离子交换树脂回收NTO可行,为处理NTO工业废水提供了一种新的处理方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料:D301大孔苯乙烯系弱碱性阴离子交换树脂,上海易恩化学技术有限公司;Amberlite IRA402凝胶型强碱阴离子交换树脂,上海易恩化学技术有限公司;D311大孔苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂,上海麦克林生化科技有限公司;D201大孔丙烯酸系弱碱性阴离子交换树脂,上海麦克林生化科技有限公司,各树脂的活性功能基团如表1所示。

表1 树脂功能基团的类型

Table 1 Types of resin functional groups

resin	D301	D201	D311	IRA402
functionality	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

试剂:浓盐酸,国药集团化学试剂北京有限公司;氢氧化钠,南京化学试剂股份有限公司;氯化钠,南京化学试剂股份有限公司;乙酸乙酯,南京化学试剂股份有限公司,以上为分析纯。3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮,

自制^[6]。

仪器:美国赛默飞EVOLUTION 220紫外可见分光光度仪;上海雷磁PHS-3E pH计;江苏盛蓝QHZ-98A恒温震荡培养箱。

1.2 实验过程

1.2.1 模拟废水配制

按不同比例称取NTO,溶于100 mL去离子水中,搅拌至NTO完全溶解,得到不同浓度的模拟废水。其中饱和模拟废水浓度约为 $16 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,化学需氧量值为 $6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2.2 静态吸附

将1 mL预处理后的湿树脂置于装有100 mL模拟废水的锥形瓶中。将锥形瓶放入恒温摇床中,温度设为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,速度设为 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,振荡24 h。取样稀释后,用分光光度法计算其中NTO的含量。树脂对NTO的平衡吸附量用式(1)来计算:

$$q_e = \frac{V_0 \times (c_0 - c_e)}{V_s} \quad (1)$$

式中, q_e 是平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; V_0 是溶液的体积,mL; c_0 是溶液的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; c_e 是平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; V_s 是湿树脂体积,mL。

为研究初始浓度对静态吸附的影响,以浓度为 $0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的系列模拟废水为实验对象。

1.2.3 动态吸附及脱附

将10 mL的预处理后湿树脂装入内径为13.4 mm的玻璃柱中,排尽气泡,上端铺适量石英砂防止树脂松动。室温下,NTO水溶液自上而下,以适当流速通过,分段收集流出液,检测其浓度,作动态流出曲线。

为研究pH对树脂动态吸附的影响,用适量的HCl或NaOH将饱和模拟废水的pH分别调节为1.21和4.21,与pH为2.12的饱和模拟废水进行对比。3组实验在 $6 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速下吸附。

为考察模拟废水的初始浓度对树脂动态吸附的影响,将饱和模拟废水进行多次稀释,分别得到浓度为 $16, 8, 5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的模拟废水。3组实验在 $6 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速下吸附。

为研究进水流速对树脂动态吸附的影响,选取4个流速条件进行对比,分别为 $9, 6, 3, 2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在上述实验所得最佳条件下吸附。

选取5%、10%NaOH,以及10%NaCl+1%NaOH作为脱附剂以 $1.5 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速通过最佳条件下吸附

至穿透点的树脂柱。分段收集脱附液,检测其浓度,作动态脱附曲线。对3种脱附剂的脱附效果进行比较。

1.2.4 树脂重复稳定性的确定与NTO的回收

树脂重复稳定性的确定:用模拟废水进行连续的多次吸附-脱附。树脂柱在所选处理条件下吸附至穿透点后通入适量去离子水洗至出水为中性,随后通入脱附剂,待脱附完成后,再用去离子水洗至出水呈中性,即可进行下一次的吸附。比较树脂再生后对模拟废水的处理能力。

NTO的回收:集中高浓度段的碱性脱附液,用适量的浓盐酸酸化至NTO析出;再用乙酸乙酯萃取滤液,回收溶剂后得到NTO。

1.3 分析方法

NTO的浓度测定:酸性条件下在波长327 nm处测定溶液吸光度,碱性条件下在波长412 nm处测定溶液吸光度。由相应的标准曲线换算得到浓度。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附

2.1.1 不同类型的树脂对NTO静态吸附的影响

比较4种不同类型树脂D301, D311, D211和IRA402对饱和模拟废水的平衡吸附量,结果如图1所示。由图1可看出,弱碱性树脂D301和D311的平衡吸附量远优于强碱性树脂D201和IRA402。分析认为,弱碱性树脂的活性功能基团叔胺基($-N(CH_3)_2$)需要先结合 H^+ 完成质子化后才能进行离子交换,这大大促进了NTO的解离,利于树脂的吸附。

由图1可看出,D301树脂对NTO的平衡吸附量最大,达到了 $224 mg \cdot mL^{-1}$,而D311的平衡吸附量略低。D301和D311两种树脂的骨架不同,但二者对NTO的平衡吸附量却相差不大,这说明离子交换树脂的吸附能力几乎不受骨架的影响。由于D311相对

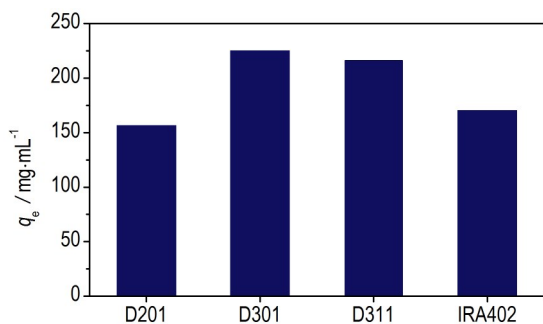


图1 不同类型的树脂对静态吸附的影响

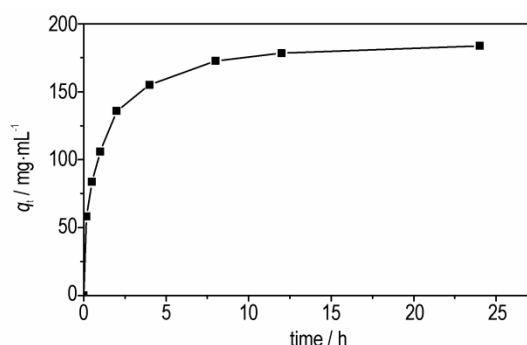
Fig.1 Effects of different types of resins on static adsorption

D301价格更昂贵,本研究选择平衡吸附量最大且廉价易得的D301树脂进行后续实验。

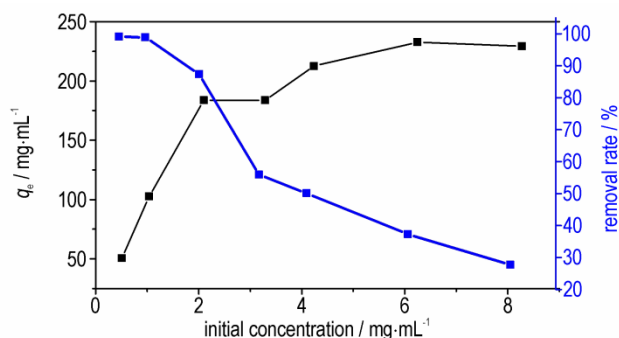
2.1.2 时间与初始浓度对NTO静态吸附的影响

吸附时间、NTO的初始浓度对模拟废水的平衡吸附量的影响如图2所示。其中图2a为 $2 mg \cdot mL^{-1}$ 模拟废水NTO吸附量与吸附时间的关系图。由图2a可看出,随着吸附时间的延长,吸附量逐步增加至达到平衡,平衡吸附量为 $183 mg \cdot mL^{-1}$ 。分析认为,这是由于树脂刚投入时,其表面吸附位点有空余,吸附量增长的速度较快,故而曲线前段的斜率较大;随着时间的增加,曲线斜率逐渐变小,即吸附量趋于饱和。

图2b为D301在不同初始浓度的模拟废水中的静态吸附情况。由图2b可得,树脂对NTO的平衡吸附量随初始浓度的升高而增大,而NTO的去除率则随初始浓度的升高而降低。分析认为初始浓度较小时,树脂表面活性吸附位点数量大于NTO负离子数量,因而NTO去除率高而树脂利用率低。随着溶液中的NTO负离子不断增多,平衡吸附量总会增加,但由于树脂表面交换点位的减少和NTO的相对过量,树脂的吸附能力逐渐减弱,NTO去除率逐渐下降。



a. effect of time on static adsorption



b. effect of initial concentration on static adsorption

图2 时间与初始浓度对静态吸附的影响

Fig.2 Effects of time and initial concentration on static adsorption

2.1.3 静态吸附等温模型

将图2b中的平衡吸附量与对应的初始浓度按照Langmuir模型^[21]和Freundlich模型^[21]即式(2)和(3)进行拟合,结果如图3所示。

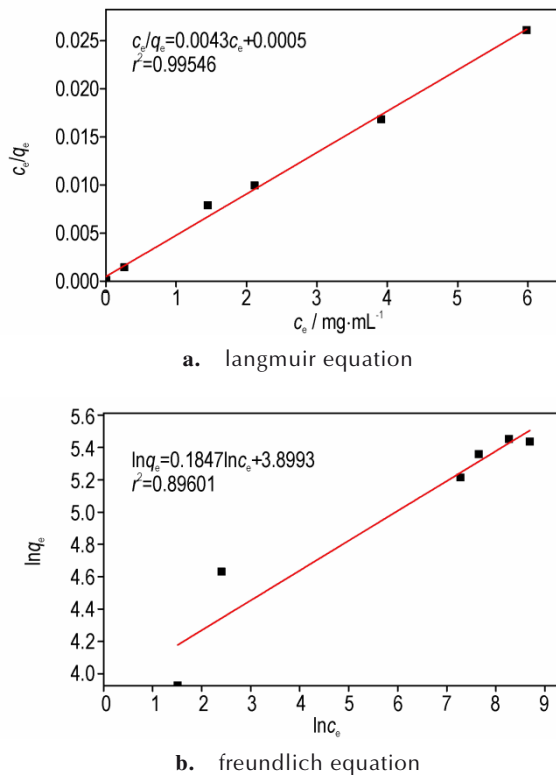


图3 等温方程拟合

Fig.3 Linear fitting of isotherm equations

Langmuir等温方程如下: $q_e = q_m \times \frac{bc_e}{1 + bc_e}$, 其线性形式为:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \quad (2)$$

式中, q_e 是平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; q_m 是饱和吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; c_e 是平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; b 是Langmuir吸附平衡常数, $\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

Freundlich等温方程如下: $q_e = Kc_e^{\frac{1}{n}}$, 其线性形式为:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (3)$$

式中, q_e 是平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; c_e 是平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; K, n 分别为反应吸附容量和吸附强度的Freundlich常数。

由图3的拟合结果可看出,Langmuir等温方程的拟合线性相关系数 r^2 为0.99546,而Freundlich等温方程的 r^2 仅为0.89601,显然D301树脂对模拟废水中NTO

的静态吸附情况更符合Langmuir模型。说明此吸附过程倾向于单分子层吸附。并且根据拟合方程可得出D301树脂对NTO的理论饱和吸附量 q_m 为 $232 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.2 动态吸附

2.2.1 pH对动态吸附效果的影响

不同pH的饱和模拟废水的流出曲线如图4所示。由图4可以看出,pH降低为1.21时,NTO解离被抑制,与树脂的离子交换减少,吸附效果明显变差,穿透体积由55 mL减少为35 mL。当pH增加为4.21时,NTO的完全吸附段不存在。分析认为,一方面是由于 H^+ 的减少影响了树脂表面功能基团的质子化,另一方面是由于离子交换树脂对被交换阴离子存在优先选择顺序,加入的 OH^- 极易交换,与NTO负离子发生了竞争,使吸附效果大大降低。因此,结果表明在动态吸附处理模拟废水时,不改变废水原本的pH最合适。

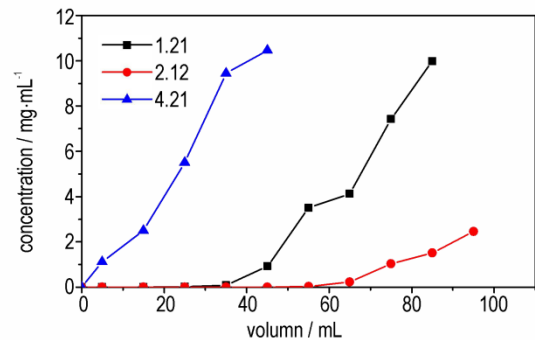


图4 pH对动态吸附的影响

Fig.4 Effect of pH on dynamic adsorption

2.2.2 初始浓度对动态吸附效果的影响

不同初始浓度的模拟废水经树脂吸附的流出曲线如图5所示。图5可得,稀释前的模拟废水的穿透体积为65 mL,当废水被稀释至 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,穿透体积增大至265 mL。即NTO的初始浓度越小,穿透点出现得越晚,NTO可完全被吸附的废水体积就越大。说明穿透体积随着初始浓度的增大而减小。进水浓度越高,传质推动力越大,树脂吸附位点更快被交换。对比吸附可完全处理的溶液量时,初始浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液比饱和模拟废水多去除了17%的NTO。因此将模拟废水的初始浓度定为 $8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,进行后续进水流速的调节,以便树脂的充分利用。

2.2.3 流速对动态吸附效果的影响

图6为不同进水流速对NTO的动态吸附的效果。由图6可知,流速为 $9 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,树脂只能完全吸附75 mL的废水,而流速为 $2 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $3 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,处理废水至170 mL时才有少量的NTO流出,二者吸附效果

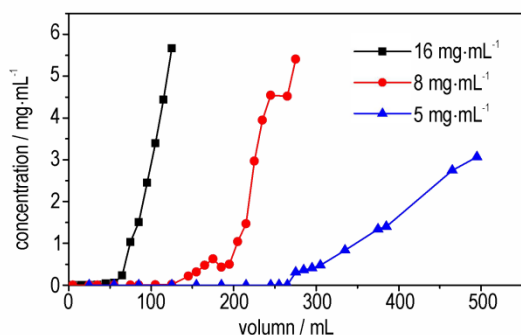


图5 初始浓度对动态吸附的影响

Fig.5 Effect of initial concentration on dynamic adsorption

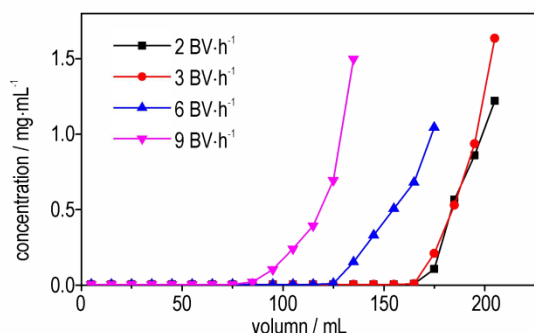


图6 流速对动态吸附的影响

Fig.6 Effect of flow rate on dynamic adsorption

接近。流速越小,穿透点出现的越晚,完全处理体积越大。结果可得,在较快的流速下运行时,流体在树脂中的停留时间短,溶液未与树脂床层充分接触,使得溶质扩散不充分。但是过慢的进水流速,易造成溶液纵混。综合考虑,可将流速的最佳操作条件定为 $3 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2.2.4 饱和动态吸附容量

为考察树脂对 NTO 的实际饱和吸附量,模拟废水在所得最佳条件下进行动态吸附,饱和吸附曲线如图 7 所示。40 BV 的 $8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、pH 为 3 模拟废水以 $3 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速流过树脂柱,此时树脂吸附饱和,穿透体积为 16 BV。对曲线进行积分处理,实际饱和吸附容量为 $205 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,与理论饱和吸附量接近,表明树脂利用较充分。

2.3 动态脱附

为了充分回收 NTO,需选择一个合适的脱附剂,能将树脂富集的 NTO 尽可能的集中溶解在小体积的脱附剂中。动态脱附实验结果如图 8 所示。经计算,5%NaOH, 10%NaOH, 10%NaCl+1%NaOH 的总脱附率分别是 76%, 98%, 88%。

10%NaOH 的脱附效果优于 5%NaOH。分析认为,树脂的再生相当于吸附的逆反应。按化学反应平衡原理,提高化学反应某一方物质的浓度,可促进反应

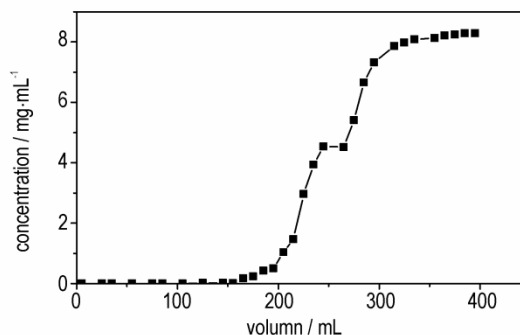


图7 饱和吸附曲线

Fig.7 Saturated adsorption curve

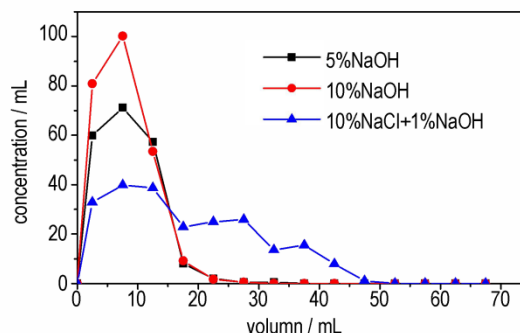


图8 不同脱附剂的动态脱附曲线

Fig.8 Dynamic desorption curves of different desorbents

向另一方进行,因此脱附剂浓度提高可加速再生反应。

由图 8 可见,用 10%NaOH 脱附时,被交换下来的 NTO 集中分布在了前 2 BV 中。当用混合 1%NaOH 的 10%NaCl 脱附树脂时,溶质分散。推测是由于离子交换树脂对溶液中的不同离子有不同的亲和力,弱碱性树脂对阴离子的吸附为 OH^- 优先于 Cl^- ,因此用 NaOH 处理的树脂再生效果更好。

综上,选择 10%NaOH 作为脱附剂,不仅可以充分的脱附树脂,而且脱附集中,有利于后续回收。

2.4 树脂再生稳定性的确定及 NTO 的回收

工业应用中,为降低成本,树脂的可再生稳定性尤为重要。在选择实验条件下,即模拟废水的浓度为 $8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, pH 为 3,流速为 $3 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,进行模拟废水循环实验,结果如图 9 所示。由图 9 可看出,树脂吸附脱附的循环实验中,树脂对 NTO 的去除率都在 99% 以上,且 NTO 的回收率较高,为 82%~88%。NTO 不能完全回收可能是由于 NTO 极性较大,水溶性较好,乙酸乙酯无法完全萃取出剩余溶质。循环使用时,树脂机械强度高,未出现破碎现象,可在最佳条件下稳定吸附 16 BV 的模拟废水。

此方法要应用于实际废水的处理,还需考虑杂质的影响。实际废水中除溶解的 NTO 外还含有部分硝

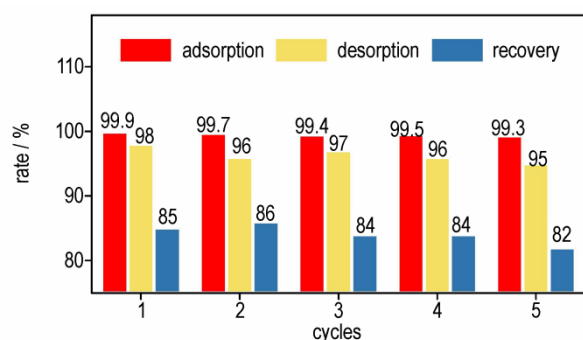


图9 树脂再生稳定性

Fig.9 Resin regeneration stabilization

酸。当采用离子交换树脂处理实际废水时,硝酸根与NTO负离子产生竞争,一定程度上会影响NTO的吸附效果。Zhao等^[22]研究了D301对钨和钼的吸附动力学,发现二元体系中改变实验温度及树脂粒径等会影响吸附的选择性。安富强团队^[23]发现将甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝到D301树脂表面,可使改性后的树脂对 AuCl_4^- 具有识别性,增强吸附效果。在处理实际废水时,可根据应用效果,对吸附条件进行调整并尝试对D301树脂进行合适的改性,尽可能增加树脂对NTO的吸附选择性。

3 结论

(1)在所选4种市售树脂中,D301大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂对NTO模拟废水的吸附效果最好。

(2)静态吸附等温方程拟合接近Langmuir方程,D301吸附NTO的理论饱和容量为 $232 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(3)模拟废水的浓度为 $8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,pH为3,流速为 $3 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,树脂的动态处理效果最佳,完全吸附体积可达到16 BV。在此操作条件下,饱和吸附容量达到了 $205 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(4)10%NaOH作为脱附剂,脱附迅速,脱附率达到98%。树脂循环利用5次后依旧性能稳定,NTO的回收率约为82%~88%。

参考文献:

- [1] RUKSANA R S, PRAGNESH N D. 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO): High explosive insensitive energetic material [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2021, 57: 720-730.
- [2] SINGH G, FELIX S P. Studies on energetic compounds 25. An overview of preparation, thermolysis and applications of the salts of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one(NTO)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, A90: 1-17.
- [3] KULKARNI P B, REDDY T S, NAIR J K, et al. Studies on salts

- of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABBA): Potential energetic ballistic modifiers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, A123: 54-60.
- [4] KLAPOTKE T M, WITKOWSKI T G. Covalent and ionic insensitive high-explosives[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41: 470-483.
- [5] 王雅乐,卫芝贤,康丽.固体推进剂用燃烧催化剂的研究进展[J]. *含能材料*, 2015, 23(1): 89-98.
WANG Ya-le, WEI Zhi-xian, KANG Li. Progress on combustion catalysts of solid propellant[J]. *Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 89-98.
- [6] 黄新萍,常佩,王伯周等.3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)废酸的循环利用[J]. *含能材料*, 2013, 21(3): 363-366
HUANG Xin-ping, CHANG Pei, WANG Bo-zhou, et al. Recycling of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) waste acid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 363-366.
- [7] MUKUNDAN T, PURANDARE G N, NAIR J K, et al. Explosive nitrotriazolone formulates [J]. *Defence Science Journal*, 2002, 52(2): 127-133.
- [8] ZBARSKY V L, YUDIN N V. Kinetics of the synthesis of NTO in nitric acid [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30: 298-302.
- [9] LAN Guan-chao, LI Xiao, CHAO Hui, et al. Measurement and correlation of solubilities of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) in 10 pure solvents and 3 binary solvents from 278.15 to 328.15 K[J].*Chemical Engineering Journal*, 2021, 66(10): 3897-3910.
- [10] CAMPION L L, VANDAI S A, OUZZANI J. Microbial remediation of NTO in aqueous industrial wastes[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 1999.
- [11] EBERLY J O, INDEST K J, HANCOCK D E, et al. Metagenomic analysis of denitrifying wastewater enrichment cultures able to transform the explosive, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO)[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2016, 43(6): 795-805.
- [12] JOG K V, SIERRA-ALVAREZ R, FIELD J A. Rapid biotransformation of the insensitive munitions compound, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), by wastewater sludge[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2020, 36(5): 67-77.
- [13] MICHAEL P C, DAY A I, WALL Ac E L. Electrochemical remediation produces a new high-nitrogen compound from NTO wastewaters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(2): 527-531.
- [14] ROYCHOWDHURY A, MUKHERJEE P, PANJA S, et al. Evidence for phytoremediation and phytoexcretion of NTO from industrial wastewater by vetiver grass [J]. *Molecules*, 2021, 26: 74-90.
- [15] WANG W, YONG D, LI F, et al. Reduction of metal ion content in jatropha biodiesel by ion exchange [J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(33): 9748-9753.
- [16] KLIMONDA A, KOWALSKA I. Removal of quaternary ammonium compounds in ion exchange process [J]. *E3S Web of Conferences*, 2019, 116(1): 00034-00042.
- [17] LI Xiao-dan, WU Shi-kun, KAN Chun-lei, et al. Application of ion exchange resin in the advanced treatment of condensate water[J]. *E3S Web of Conferences*, 2021, 272:01005-01010.
- [18] ARROYO F, MORILLO J, USERO J, et al. Lithium recovery

- from desalination brines using specific ion-exchange resins[J]. *Desalination*, 2019, 468: 114073–114083.
- [19] VINCO J H, JUNIOR A, DUARTE H A, et al. Purification of an iron contaminated vanadium solution through ion exchange resins[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 176: 107337–107348.
- [20] NANDI A K, SINGH S K, KUNJIR G M, et al. Assay of the insensitive high explosive 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO) by acid-base titration [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 2(101): 4–5.
- [21] KEGL T, KOSAK A, LOBNIK A, et al. Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386:121632–121661.
- [22] ZHANG J, LIU X, CHEN X, et al. Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: competitive adsorption kinetics in binary system [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 144-145:77–85.
- [23] 安富强, 岳晓霞, 郭旭东等. 胺基化改性D301树脂对 AuCl_4^- 的吸附及识别性能[J]. *功能材料*, 2016, 9(47): 09220–09225.
- AN Fu-qiang, YUE Xiao-xia, GUO Xu-dong, et al. Adsorption and recognition performance of amino modified D301 resin for AuCl_4^- [J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 9(47): 09220–09225.

Recovery of 3-Nitro-1,2,4-Triazole-5-One (NTO) from Wastewater by Ion Exchange Resin

GONG Sai-hua¹, LU Zhi-yan², LI Zhi-hua², CAI Chun¹

(1. Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Yinguang 730999, China)

Abstract: In order to treat the harmful acid wastewater from the refining process of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), the basic ion exchange resin was used to treat the wastewater and recover NTO. The resin with better adsorption effect was screened among four commercial resins(D301, D201, D311, IRA402), and the effects of adsorption time and initial concentration on the adsorption of NTO by the resins were studied. In the dynamic adsorption experiment, the pH, initial concentration and flow rate of the simulated wastewater were screened to obtain the best adsorption conditions, and the desorption agent with better effect was screened. Five repeated experiments of adsorption and desorption were carried out under optimal conditions, and the desorption solution was acidified and extracted to recover NTO. The results show that D301 wet resin has good adsorption capacity for NTO, and the adsorption curve conforms to Langmuir equation. The theoretical saturated adsorption capacity can be inferred from the equation to be $232 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. When the initial concentration of the simulated wastewater is $8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, the flow rate is $3 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$, and the pH is 3, the adsorption effect of D301 is the best, and the saturated adsorption capacity is $205 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. The resin is desorbed by 10% NaOH solution, and the best desorption rate can reach 98%. In repeated experiments, the recovery rate of NTO is 82%–88%, indicating that the resin has stable performance and can be recycled. In conclusion, the method of using basic ion exchange resin to adsorb NTO in wastewater is feasible and has practical application prospect.

Key words: ion exchange resin; 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); wastewater; recycling; energetic materials

CLC number: TJ5; TL284; X703

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022050

(责编:姜梅)