

ISSN 0042-1707



O'ZBEKISTON
KIMYO
JURNALI

УЗБЕКСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ

UZBEK
CHEMICAL
JOURNAL

<http://www.ionh.uz>

1/ 2017

Sh. Sh. Daminova, S. A. Talipov, Z. C. Kadirova, Kh. T. Sharipov

SYNTHESIS, PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE OF CADMIUM DIISOPROPYLDITHIOPHOSPHATE WITH 2-AMINO-1-METHYLBENZIMIDAZOLE COMPLEX

Abstract. Background. The actual direction of coordination chemistry is development of methods of synthesis of d-transition metals' chelate compounds with sulfur-containing organic ligands and mixed-ligand complexes leading to their practical application. The reliable information on the composition, structure and properties of new complex compounds should be the fundamental basis for establishment of properties changes' laws typical for a number of synthesized compounds.

Purpose. The research is focused on synthesis, study of properties and structure of coordination compounds, formed $\text{Cd}[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ with 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB) as well as determination of interaction nature of molecules in crystal structures.

Methodology. Synthesis of the cadmium diisopropylthiophosphate and 2-amino-1-methylbenzimidazole mixed-ligand compound was carried out in ethanol solution by addition of heterocycle to chelate. Single crystals for X-ray analysis were grown up by slow evaporation at room temperature in saturated alcohol solution. The structure was studied by methods of X-ray phase, thermal and IR spectroscopic analyses, X-ray structural analysis.

Originality. The novel $[\text{Cd}(\text{MAB})_2(\text{iso-ProPS}_2)_2]$ mixed ligand complexes were synthesized. The MAB molecules were allocated in coordination sphere of cadmium diisopropylthiophosphate. The molecules' interaction and packing in the crystal structure were discussed.

Findings. The complex has a distorted tetrahedral configuration around the metal ion, the coordination sphere consists of 2 sulfur atoms of monodentate coordinated diisopropylthiophosphate ions and 2 nitrogen atoms of aminobenzimidazole molecules. The spectroscopic data were confirmed by X-ray diffraction data. The thermal behavior of the complex were studied and decomposition of intermediate products was identified.

Keywords: synthesis, mixed-ligand complex, crystal structure, cadmium

Highlights:

- new cadmium mixed-ligand complex of diisopropylthiophosphate and MAB was synthesized;
- the crystal structure and molecule packing of the complex compound was established.

УДК 628.34

Ф. И. ЭРКАБАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА(VI)

ИОНХ АН РУз, г.Ташкент, ул. М.Улугбека 77а, E-mail: erkabaevf@rambler.ru

Дата поступления 18.11.2016

Реферат. Предпосылки проблемы. Реагентный метод удаления ионов хрома из сточных вод гальванических и иных производств является распространенным. На предприятиях очистка отработанных растворов от ионов хрома(VI) осуществляется восстановлением последних в кислой среде до ионов Cr^{3+} с помощью химических реагентов, в качестве которых наиболее часто используют тиосульфаты, пиросульфиты и бисульфиты натрия и калия. Для выделения ионов хрома(III) в виде малорастворимого гидроксида хрома сточные воды в последующем подщелачивают различными реагентами (NaOH, KOH, Na_2CO_3 , известковое молоко и др.).

Особый интерес представляет использование в качестве реагентов для очистки сточных вод отходов производств, в частности, стоков других производств.

Целью настоящей работы является проведение исследований восстановления ионов хрома(VI) в присутствии выбросных щелочных сточных вод производства синтепона. Исследовать степень восстановления ионов хрома(VI) до хрома(III) в зависимости от количества щелочных сточных вод и применяемого химического восстановителя.

Методология. В качестве объекта исследования использованы выбросные щелочные сточные воды производства синтепона и модельный отработанный раствор гальванического цеха хромирова-

ния. Для определения концентраций ионов хрома применены титрометрические, фотометрические и физико-химические методы исследования.

Научная новизна. Установлено, что при использовании в качестве восстановителя тиосульфата натрия в присутствии щелочных сточных вод остаточное содержание ионов хрома(VI) в модельном растворе с концентрации 50 г/л снижается до 4 мг/л. В тех же условиях использование гидросульфита натрия позволяет снизить остаточное содержание хрома(VI) только до 120 мг/л.

Полученные данные. Проведенные исследования по восстановлению шестивалентного хрома в присутствии выбросных сточных вод дали возможность установить оптимальное соотношение хромсодержащего раствора к щелочным сточным водам, которое является 2:1, соответственно при котором достигается наименьшая концентрация остаточного хрома(VI) в растворе.

Ключевые слова: ионы хрома(VI), щелочные сточные воды, хромсодержащая вода, химическое потребление кислорода.

Особенности:

- установлено оптимальное соотношение исходного раствора и щелочной сточной воды;
- определен восстановитель, при котором достигается максимальное значение.

Введение. Реагентный метод удаления ионов хрома из сточных вод гальванических и иных производств является распространенным. На предприятиях очистка от ионов хрома(VI) осуществляется восстановлением последних в кислой среде до ионов Cr^{3+} с помощью химических реагентов, в качестве которых наиболее часто используют тиосульфаты, пиросульфиты и бисульфиты натрия и калия [1]. Для выделения ионов хрома(III) в виде малорастворимого гидроксида хрома сточные воды в последующем подщелачивают различными реагентами (NaOH, KOH, Na_2CO_3 , известковое молоко и др.). Образующийся в результате нейтрализации малорастворимый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ удаляется известными методами [2,3]. Применяемая в настоящее время на большинстве предприятий технология очистки сточных вод от ионов хрома имеет следующие недостатки:

- многостадийность;
- применение дорогостоящих реагентов (NaOH, KOH, Na_2CO_3);
- использование известкового молока хотя и позволяет удешевить процесс, но способствует забиванию трубопроводной аппаратуры и, как следствие, предполагает частую прочистку, что в технологическом аспекте не совсем приемлемо.

- при использовании известкового молока образуется большое количество шлама, из которого трудно выделить целевые компоненты. В настоящее время для очистки сточных вод от ионов хрома применяют весьма эффективные, но дорогостоящие способы как обратный осмос, нанофильтрация и т.д. Однако экономическое состояние многих хозяйствующих субъектов ограничивает ресурсные возможности по реализации природоохранной деятельности. Особый интерес представляет использование в качестве реагентов для очистки сточных вод отходов производств, в частности, стоков других производств. В работах авторов [4-6] исследована взаимоочистка сточных вод различных производств.

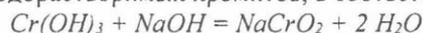
Целью настоящей работы является определение возможности использования щелочных сточных вод в качестве одного из реагентов при очистке отработанных растворов химическими восстановителями, содержащих ионы шестивалентного хрома.

Методы и материалы. В качестве объекта исследования использованы выбросные щелочные сточные воды производства синтепона и модельный отработанный раствор гальванического цеха хромирования с концентрацией ионов $\text{Cr}(\text{VI}) = 50$ г/л, а также химические восстановители-тиосульфат натрия, персульфат натрия и гидросульфит натрия. Для определения концентраций ионов хрома применены титрометрические, фотометрические и физико-химические методы исследования.

Результаты и обсуждение. Остаток ионов Cr^{6+} определяли известными методами [7-9]. Полученный раствор имел следующие характеристики: pH-3.5, светопропускание – 45%, цвет - оранжевый прозрачный. В качестве нейтрализующего стока исследована сточная жидкость, щелочная сточная вода (ЩСВ), образующаяся при производстве синтепона на ТашОПМЗ со следующими характеристиками: pH=11.5, химическое потребление кислорода (ХПК— показатель содержания органических веществ в воде, выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в литре воды) - 3000 мг O_2 /л, светопропускание - 32%, плотность - 1.08 г/см³, цвет-серо-белый маточный. Выбор вышеуказанного стока обусловлен тем, что в его составе содержатся щелочные реагенты, которые, как предполагалось, могут способствовать осаждению ионов Cr^{3+} в виде гидроксида [10]. Сущность эксперимента заключалась в следующем: на 1 л приготовленного модельного раствора с содержанием ионов хрома(VI) 50 г/л добавлялось по 25 граммов восстанови-

тель, в качестве которых использовались гидросульфит натрия (NaHSO_3), пиросульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) и тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Учитывая, что наиболее полное восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} идет в сильноокислой среде [11], в модельный раствор приливали концентрированную H_2SO_4 с доведением pH среды до значения $\text{pH} = 3.0-3.5$. Ход эксперимента заключался в следующем: в мерные цилиндры наливалось по 100 мл приготовленного кислого модельного хромсодержащего раствора, содержащего восстановитель и к ним в определенной пропорции приливалось отмеренное количество щелочных сточных вод. Выбраны следующие соотношения ХСС: ЩСВ = 10:0.2, 10:0.5, 10:1, 10:2, 10:5, 10:10. При добавлении щелочного стока наблюдалось мгновенное образование осадка зеленого цвета, обусловленного образованием $\text{Cr}(\text{OH})_3$, масса которого вначале увеличивалась (рис. 1), а затем несколько снижалась, это объясняется тем, что гидроксид хрома(III) обладает амфотерными свойствами и растворяется в избытке щелочи с образованием водорастворимых хромитов, в соответствии с уравнением:



Для осаждения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ оптимальная величина pH водной среды составляет 4.9 - 6.8 [12].

Для достижения значений pH в указанном интервале (рис. 1) найдено, что соотношения ХСВ, содержащего гидросульфит, пиросульфит и тиосульфат натрия со щелочным стоком составили 10:5, 10:2 и 10:5, соответственно. При максимальном соотношении ХСВ:ЩСВ=1:1 независимо от вида используемого восстановителя значение pH всех трех смесевых фильтратов колеблется в пределах $\text{pH} = 11-12$.

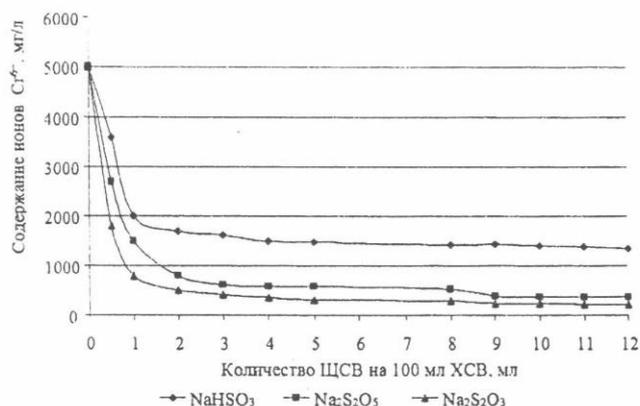


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации Cr^{6+} в зависимости от количества приливаемой ЩСВ и используемого восстановителя

Как видно из кривых, приведенных на рисунке 2, наибольшее значение pH достигается в случае использования пиросульфита натрия, наименьшее - при малых дозировках гидросульфита натрия, а при дозировках более 40 мл на 100 мл модельного стока - тиосульфата натрия. Следует отметить, что высушенные осадки имели однородный зеленый цвет, присущий гидроксиду хрома(III). Последнее обстоятельство позволяет, в принципе, рекуперировать дорогостоящий продукт и применять для дальнейшего производства или для получения других ценных хромсодержащих соединений.

Из графиков, приведенных на рис.3, очевидно, что с увеличением приливаемого объема ЩСВ значения ХПК планомерно повышаются, что, вполне закономерно, учитывая высокое содержание органической составляющей в щелочном стоке «ТашОПМЗ».

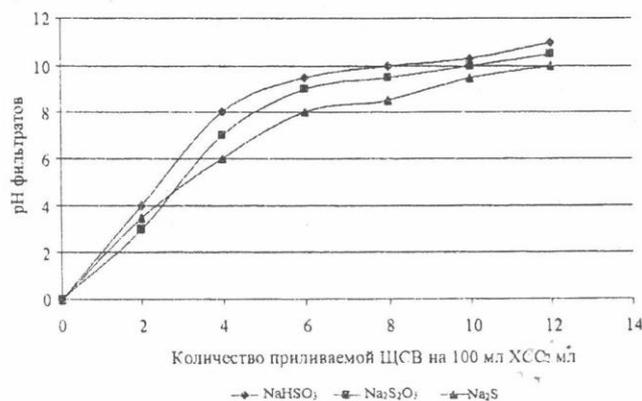


Рис. 2. Зависимость изменения pH среды фильтратов от количества приливаемой ЩСВ и используемого восстановителя

Из приведенных графических зависимостей следует отметить и тот факт, что при использовании тиосульфата натрия в качестве восстановителя достигается максимальная масса выпавшего осад-

ка, наименьшее значение при дозировке щелочной сточной воды более 50 мл достигается в случае использования пиросульфита натрия (рис. 1).

Экспериментально полученная масса осадка немного превышает теоретически возможную, ввиду того, что образующийся гидроксид хрома увлекает за собой другие соединения, присутствующие в растворе, объединяя их в результате протекания процесса коагуляции в агломераты, и поэтому масса выпавшего осадка достигает 20 г/л.

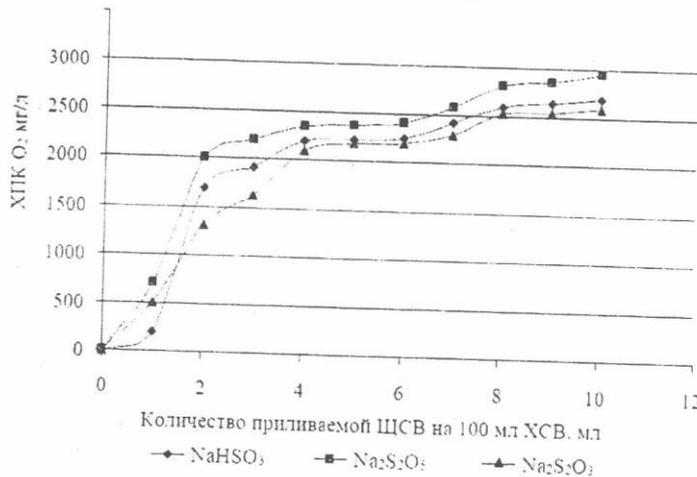


Рис. 3. Кривые изменения значений ХПК от количества приливаемой ЩСВ и используемого восстановителя

Анализируя полученные кривые на рисунке 4, можно сделать вывод, что количество ионов хрома(III) уменьшается при увеличении количества вводимой ЩСВ.

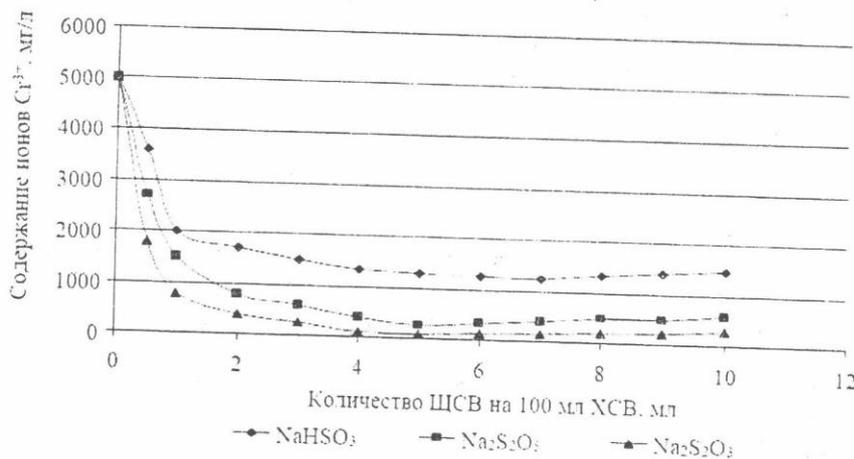


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации хрома(III) от количества приливаемой ЩСВ и ионов используемого восстановителя

Наибольшее значение искомого параметра в случае добавления 5 мл ЩСВ к 100 мл модельного ХСВ в тех экспериментах, где в качестве восстановителя используется гидросульфит, пиросульфит и тиосульфат натрия. Увеличение количества вводимой ЩСВ приводит к уменьшению остаточного содержания Cr³⁺.

Однако остаточное содержание хрома в фильтрате, учитывая его высокую начальную концентрацию, не позволяет достичь значений, требуемых для сброса сточных вод на биологические очистные сооружения (0.5 мг/л по Cr³⁺ и отсутствие по содержанию Cr⁶⁺), но этот вопрос успешно решается электрохимическим методом очистки до ПДК.

Определено, что при использовании в качестве восстановителя тиосульфата натрия остаточное содержание ионов хрома снижается до 4 мг/л, использование гидросульфита натрия позволяет снизить остаточное содержание хрома только до 120 мг/л. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод об эффективности работы тиосульфата натрия в качестве реагента - восстановителя. В соответствии с данными, приведенными на рисунках 1 и 2, очевидно, что в данном случае оптимальной является дозировка ХСВ:ЩСВ = 2:1, при которой достигается наименьшая концентрация остаточного

хрома в растворе, при этом лучшие показатели достигаются при использовании в качестве восстановителя тиосульфата натрия.

Заключение. Применение данного технологического решения перед традиционными реагентными методами удаления ионов хрома из водных сред дает:

- возможность использования щелочной сточной воды в качестве реагента для облегчения процесса выделения и разделения целевого продукта;
- возможность уменьшения себестоимости очистки из-за исключения применения дорогостоящих реагентов;
- возможность регенерации или рекуперации соединений хрома, содержащихся в осадке;
- малое количество образующегося осадка, в связи с исключением известкового молока в качестве подщелачивающего реагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Под ред. Дж.К.Кушни. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение./ Перевод с англ.- М: Металлургия, 1987.-175 с.
2. Ишанходжаев С., Эркабаев Ф.И., Хасанов Б., Ишанходжаев С.С Разработка технологии получения оксида хрома из отработанных хромсодержащих растворов гальванических цехов // Узбекский химический журнал. -2001.-№3 -С.33-35.
3. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод.-М.: Госхимиздат. 1958.-234 с.
4. Минлигулова Г.А., Шайхиев И.Г. Исследование очистки сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов ОАО «КАМАЗ», стоками нефтехимических производств // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011.– Т. 14. -№ 6. – С. 166-171.
5. Шайхиев И.Г. Минлегулова Г.А. Исследование очистки кислых модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, сточными водами нефтехимических производств // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011.– Т. 14. -№ 12. – С. 118-122.
6. И.Г. Шайхиев, Г.Ш. Зарипов, Г.А. Минлигулова Г.А. Исследование очистки хромсодержащих гальваностоков ОАО «КамАЗ» // Вестник машиностроения. – 2010. – № 8. – С. 81-83.
7. Проблемы развития безотходных производств. Б.Н.Ласкорин, Б.В.Громов, А.П.Цыганков, В.Н.Сенин. -М.: Стройиздат, 1978. -156 с.
8. К.Б.Лебедева. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии.- М.: Металлургия, 1983.-386 с.
9. Ю.Ю.Лурье. Справочник по аналитической химии. - М.: Госхимиздат, 1962. -260 с. Получение пигмента из отработанных хромовых электролитов. Ишанходжаев С., Эркабаев Ф.И., Ишанходжаев С.С, Хасанов Б. // ТошКТИ фан хафталиги: Тез.докл.- Т., 4-7 апрель 2000 й. - С. 9-10.
10. Ф.И.Эркабаев, С.Ишанходжаев, Б.Хасанов, С.С.Ишанходжаев. Разработка технологии получения оксида хрома из отработанных хромсодержащих растворов гальванических цехов // Узб.хим.жур.- 2000.-№3.- С. 47-49.
11. Разработка технологии обезвреживания отработанных электролитов. // Отчет о НИР Запорожского индустриального института.- Запорожье. -1987.- С. 23-24.

Ф. И. Эркабаев

ХРОМ(VI) ИОНЛАРИНГ КАЙТАРИЛИШ ДАРАЖАСИГА ИШҚОРЛИ ОҚАВА СУВЛАРИНИНГ ТАЪСИРИНИ ЎРГАНИШ

Реферат. *Муаммониш келиб чиқиши.* Гальваника ва бошка ишлаб чиқариш оқава сувларидаги хром ионларини реагентлар ёрдамида тозалаш кенг тарқалган ҳисобланади. Корхоналарда ташландик эритмаларни хром(VI) ионларидан тозалаш ушбу ионларни калий ёки натрий тиосульфат, пиросульфат, бисульфитлар иштирокида хром(III) ионларигача қайтариш орқали амалга оширилади. Хром(III) ионларини кам эрувчан хром гидроксид ҳолда ажратиш олиш учун уларни турли реагентлар (NaOH, KOH, Na₂CO₃, оҳакли сув ва б.к.) қайта ишланади.

Айниқса, оқава сув ва чиқинди эритмаларни тозалашда бошка ишлаб чиқаришдаги оқаваларни қўллаш катта қизиқиш уйғотади.

Ушбу ишда хром(VI) ионларининг қайтарилишига синтепон ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган ишқорли оқава сувларининг таъсири ўрганилган. Хром(VI) ионларининг хром(III)гача

қайтарилиши самарадорлиги қўлланиладиган қайтарувчи ва ишқорли оқава сув микдорига боғлиқлиги устида изланишлар олиб борилган. Қайтарувчи сифатида тиосульфат натрий қўлланилганда ишқорли сув иштирокида хром(VI) ионларининг қолдиқ концентрацияси 4 мг/л гача камайган. Худди шу шароитда гидросульфид натрий қўлланилганда хром(VI) ионларининг концентрацияси 120 мг/л гача камайтиришга эришилган.

Ушбу ишдан мақсад, хром(VI) ионларини синтепон ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган чиқинди ишқорий оқава сув иштирокида қайтарилишини ўрганиш. Хром(VI) ионларининг хром(III) гача қайтарилиш самарасини ишқорий оқава сув микдорига ва қўлланиладиган қайтарувчига боғлиқлигини аниқлаш.

Методология. Текшириш объекти сифатида синтепон ишлаб чиқаришда ҳосил буладиган ишқорий оқава сув ва гальваник хромлаш цехи чиқинди модель эритмасидан фойдаланилган. Хром ионлари концентрациясини аниқлаш учун титрометрик, фотометрик ва физик-кимёвий таҳлил усуллари қўлланилган.

Илмий янгилиги. Ишқорий оқава сув иштирокида қайтарувчи сифатида натрий тиосульфат қўлланилганда 50 г/л модель эритмадаги қолдиқ хром(VI) ионларининг микдори 4 мг/л гача пасайиши аниқланди. Худди шу шароитда гидросульфид натрий қўлланилганда қолдиқ хром(VI) ионларининг микдори фақат 120 мг/л гача пасайиши кузатилди.

Олинган натижалар. Хром(VI) ионларини ишқорий оқава сув иштирокида қайтариш устида ўтказилган тадқиқотлар натижасида хромли чиқинди эритма ва ишқорий оқава сувнинг оптимал нисбатлари ўрнатилди, эритмада қолдиқ хром(VI) ионларининг энг кам микдорини берувчи нисбат мос равишда 2:1 эканлиги аниқланди.

Калит сўзлар: хром(VI) ионлари, кимёвий қайтарувчилар, ишқорий оқава сувлар, хромли сув, кислородни кимёвий қабул қилиши.

Хусусиятлари:

- дастлабки эритма ва ишқорий оқава сувларнинг оптимал нисбатлари аниқланди;
- максимал натижа берувчи қайтарувчи аниқланди.

F. I. Erkabaev

STUDY THE EFFECT OF ALKALINE WASTEWATER ON DEGREE OF REDUCTION OF CHROMIUM(VI) IONS

Abstract. Background. Reagent method of removal of chromium ions from wastewater of galvanic and other enterprises is spread. Purification of waste solutions from chromium (VI) ions by their reduction to chromium (III) ions is carried out in an acidic medium by chemical reagents such as thiosulfates, pyrosulfites and sodium or potassium bisulfite. To isolate the chromium (III) ion in the form of sparingly soluble chromium (III) hydroxide, wastewater subsequently is basified by reagents: NaOH, KOH, Na₂CO₃, lime milk, etc. Of particular interest is the use of wastes as reagents for sewage purification

Purpose. The aim of this work is to study the recovery of chromium (VI) ions in the presence of alkaline wastewater of syntepon production, to investigate the degree of reduction of chromium (VI) to chromium (III) ions depending on the amounts of alkaline wastewater and the chemical reducing agent.

Methodology. The object of investigation chosen is the exhaust alkaline wastewater of syntepon production process and the model spent chrome plating solution from galvanizing plant. For determination of chromium ions' concentration the titrimetric, photometric, physicochemical methods were used.

Originality. It is found out that by using as reducing agent of sodium thiosulfate in the presence of alkaline wastewater, residual chromium (VI) ions in the model solution at initial concentration 50 g/liter are reduced to finish concentration 4 mg/l. Under the same conditions the use of sodium hydrosulfite reduces the residual content of chromium (VI) only down to 120 mg / l.

Findings. Studies on recovery of hexavalent chromium in the presence of sewage enabled to establish the optimum ratio of the chromium-containing alkaline solution to the waste water, 2: 1, respectively, at which the lowest concentration of residual Cr (VI) in solution exists.

Keywords: chromium ions (VI), alkaline wastewater, chromium-containing water, chemical oxygen demand.

Highlights:

- the optimal ratio of the feed solution and the alkaline wastewater are determined;
- reducing agent effecting on the maximum Cr(III) recovery value is detected.