

СОРБЦИОННОЕ УДАЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ТЕКСТИЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Назаров Сайфулла Ибодуллоевич — профессор

Бухарского государственного университета, доктор технических наук

Очилова Махбуба Камол кизи — преподаватель

Бухарского государственного университета

Аннотация: Разработан подход к сорбционной очистке текстильных сточных вод, основанный на получении хитозана из отходов шелководства и его раздельной модификации карбамидоформальдегидной смолой и семикарбазидом. Исследование основано на критическом анализе открытых научных источников и представленном обзоре. Рассмотрены электростатическое связывание анионных красителей в карбамидоформальдегидном композите и роль азот- и кислородсодержащих центров в производном семикарбазида. Предложена программа раздельной оценки влияния степени модификации, pH, солей, дозировки сорбента и регенерации. Литературные данные приведены вместе с условиями проведения экспериментов. Результаты невыполненных экспериментов по эффективности сорбента, полученного из местного сырья, не приводятся. Основной вывод состоит в том, что при выборе материала следует учитывать не только степень обесцвечивания, но и сорбционную ёмкость, органическую нагрузку и стабильность при повторном использовании.

Ключевые слова: Bombyx mori, хитозан, карбамидоформальдегидная смола, семикарбазид, анионный краситель, сорбция, регенерация.

Введение

В условиях Узбекистана куколки шелкопряда имеют научно обоснованные перспективы использования в качестве местного биологического сырья для получения хитина и хитозана [1]. Такой подход связывает переработку твёрдых отходов шелководства с созданием материалов для очистки текстильных сточных вод. Однако происхождение сырья само по себе не обеспечивает однородного качества продукта; для каждой партии необходимо определять остаточное содержание белка, зольность и степень деацетилирования.

Помимо красителей, текстильные сточные воды содержат электролиты, поверхностно-активные вещества и остатки шлихтующих материалов. Поэтому высокую степень обесцвечивания, наблюдаемую в модельном растворе, нельзя без научного обоснования непосредственно переносить на реальные сточные воды. Цель данной статьи — сравнить два пути модификации на основе

механизмов сорбции и критериев практической валидации. Композит, содержащий смолу, рассматривается как основной сорбент красителей, а производное семикарбазида — как альтернативный материал, подлежащий оценке.

Материалы и методы

Сырьё из куколок промывают, высушивают и измельчают. После обезжиривания белки удаляют щелочной обработкой; стадию кислотной обработки для удаления минеральных остатков определяют в соответствии с анализом зольности. Выделенный хитин деацетилируют, промывают до получения нейтральной промывной жидкости и высушивают. Выход рассчитывают относительно сухой массы исходного сырья. Расход растворов кислоты и щёлочи, объём промывной воды и образующиеся побочные потоки учитывают отдельно.

К раствору хитозана добавляют карбамидоформальдегидный преполимер известного состава и содержания сухого вещества, после чего испытывают подход с отверждением *in situ* [2,3]. Предполагается, что увеличение доли хитозана способствует сохранению функциональных центров, тогда как увеличение доли смолы может повысить размерную стабильность материала в воде. Какой из этих эффектов преобладает, определяется экспериментально. После промывки композита измеряют остаточный формальдегид и вымываемые водой органические вещества.

Во втором варианте хитозан сначала переводят в диальдегидное производное, после чего исследуют конденсацию с терминальной гидразиновой группой семикарбазида [4]. Добавление семикарбазида к немодифицированному хитозану, не содержащему альдегидных групп, не является доказательством ковалентной модификации. В данной статье термин «семикарбозин» интерпретируется как семикарбазид $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$. Он отличается от тиосемикарбазида и не содержит серы.

Таблица 1. Предлагаемый сравнительный сорбционный эксперимент

Фактор	Уровни испытаний	Цель
Материал	Хитозан; XZ-UF; DiXZ-SC	Выделить эффект модификации
pH	2; 4; 6; 8	Оценить заряд и стабильность
Дозировка	0,5; 1,0; 2,0 г/л	Сравнить ёмкость и обесцвечивание
Время контакта	5–240 мин	Определить время достижения равновесия
Краситель	20–150 мг/л	Построить модельную изотерму
NaCl	0; 5; 20 г/л	Выделить влияние электролита

Результаты данного раздела не являются измерениями вновь синтезированных образцов, а представляют собой анализ опубликованных данных. Исследования местного сырья подтверждают возможность получения хитозана из *Bombux mori* [1]. Однако этот вывод не устанавливает сорбционную ёмкость местной партии по отношению к красителям. Сухая масса, степень деацетилирования и растворимость сорбента должны служить исходными параметрами для последующих сравнений.

Таблица 2. Проверенные литературные данные и ограничения их интерпретации

Источник и материал	Приведённый результат	Ограничение интерпретации
[2] UF@Ch, Конго красный	$q_{\max} = 34,95 \text{ мг/г}; 50^\circ\text{C}$	Оценка по Лэнгмюру; не является результатом для местного образца
[2] UF@Ch, оптимизация	99,68%; pH 2,0; 0,5 г/л; C_0 60 мг/л	Отдельные экспериментальные условия; не следует считать тем же экспериментом, что и $q_{\max}$
[3] UF/Chi, Acid Red 183	24,2571 мг/г; 25°C ; pH 6,27	C_0 50 мг/л, сорбент 100 мг
[3] Немодифицированный хитозан, Acid Red 183	196,5018 мг/г; 25°C ; pH 6,27	C_0 300 мг/л, сорбент 75 мг; сравнение проведено не в идентичных условиях
[4] DiXZ-SC	Исследовано разделение La, Ce и Nd	Не является прямым доказательством сорбции красителей

Данные таблицы не подтверждают вывод о том, что модификация повышает сорбционную ёмкость при любых условиях. Значения ёмкости, полученные при разных исходных концентрациях и дозировках, не доказывают абсолютного превосходства одного материала над другим. На практике любое преимущество образца, содержащего смолу, должно подтверждаться только при одинаковом составе воды и равной сухой массе сорбента. При сравнении также необходимо учитывать разрушение гранул и вымывание полимера в раствор.

Степень обесцвечивания рассчитывают по формуле $\eta = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\%$, а равновесную сорбционную ёмкость — $q_e = (C_0 - C_e)V/m$. Здесь C_0 и C_e выражаются в мг/л, V — объём раствора в литрах, m — сухая масса сорбента в граммах, q_e — в мг/г. При увеличении дозировки η может возрасти, тогда как

q_e может уменьшаться. Поэтому выбор материала только по проценту удаления недостаточен.

Для анионных красителей ожидается, что протонированные аминогруппы в кислой среде усиливают электростатическое притяжение. Если сетка смолы связывает часть аминогрупп, число сорбционных центров может уменьшаться; одновременно может улучшаться размерная стабильность в воде. Предлагается различать эти противоположные эффекты с помощью совместного определения степени модификации, коэффициента набухания и сорбционной ёмкости. Одного лишь смещения полос FTIR недостаточно для полного подтверждения механизма сорбции.

Сродство материала, содержащего семикарбазид, к красителям является гипотезой, связанной с наличием иминоподобных и карбонильных центров, остаточных аминогрупп и pH раствора. Перенос результатов по комплексообразованию с ионами металлов [4] на молекулы красителей требует отдельных доказательств. Обзор [5] показывает, что наличие функциональной группы и её доступность для сорбции — не одно и то же. Серосодержащие производные, рассмотренные в этом обзоре, не представлены как идентичные двум материалам, рассматриваемым здесь.

Для измерений UV–Vis используют калибровку при каждом значении pH и контроль без сорбента. Если спектры красителей в реальных сточных водах перекрываются, сигнал при одной длине волны не следует интерпретировать как общую концентрацию красителей. Показатель цветности дополняют полным спектром, химическим потреблением кислорода (ХПК, COD) и, при необходимости, общим органическим углеродом (TOC). Вклад осветления, фильтрации и сорбции количественно оценивают с помощью отдельных контрольных опытов.

Таблица 3. Критерии подтверждения эффективности

Параметр	Метод проверки	Приемлемое доказательство
Химическая модификация	FTIR; элементный анализ; контроль промывной жидкости	Изменение состава сохраняется после промывки
Цветность и органическая нагрузка	UV–Vis; COD или TOC	Сопоставление органической нагрузки со снижением цветности
Кинетика и изотерма	Нелинейные PFO/PSO; Langmuir/Freundlich	Анализ остатков и неопределённости параметров
Повторное использование	Не менее 5 предлагаемых циклов	q_e , потеря массы и состав элюата

Каждый эксперимент планируется как минимум в трёх независимых повторностях. Приводят среднее значение, стандартное отклонение и доверительный интервал. Качество соответствия модели оценивают не только по R^2 ; также анализируют остатки и RMSE. Хорошее соответствие модели PSO не доказывает, что хемосорбция является единственным механизмом. Аналогично соответствие модели Лэнгмюра не устанавливает абсолютную однородность поверхности.

Раствор для регенерации выбирают в зависимости от типа красителя и стабильности материала. Помимо выражения ёмкости после промывки как $q_n/q_1 \times 100\%$, указывают массу десорбированного красителя и объём элюента. Возврат концентрированного регенеранта в технологическую линию оценивают только после подтверждения совместимости его состава. Экономическая оценка включает не только стоимость одного килограмма сорбента, но также затраты на реагенты, энергию и замену материала в расчёте на кубический метр воды.

Заключение

Получение хитозана из местного сырья шелководства и его превращение в сорбент является научно обоснованным направлением. Имеются прямые литературные данные по сорбции анионных красителей композитами карбамидоформальдегид/хитозан, тогда как применение хитозана, модифицированного семикарбазидом, для текстильных красителей в данной работе рассматривается как гипотеза, требующая экспериментальной проверки. Превосходство любого из двух материалов должно устанавливаться с использованием контрольных опытов в идентичных условиях, при составе реальной воды и в испытаниях по регенерации. Предлагаемая программа совместно оценивает обесцвечивание, сорбционную ёмкость, органическую нагрузку и стабильность материала. Имеющиеся данные не позволяют обоснованно приводить q_{max} или процент удаления для местного образца.

Литература

[1] Milusheva R.Y., Akhymbetova G.D., Rashidova S.S. Obtaining chitosan from chitine-containing Uzbekistan raw materials and research of antimicrobial properties. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2024. 60(2). 167–176. DOI: 10.31857/S0555109924020063.

[2] Aasli B., El Messaoudi N., El Mouden A. et al. Synthesis of urea-formaldehyde resin@chitosan composite for the removal of Congo red from an aqueous solution via adsorption: Box-Behnken design optimization. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2025. 315(2). 144648. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.144648.

[3] Krstić M., Jovanović T., Samaržija-Jovanović S. et al. Nonlinear kinetics and isotherm study of acid red 183 removal using chitosan and chitosan-enhanced urea–formaldehyde resin. *Polymer International*. 2026. 75(6). 521–536. DOI: 10.1002/pi.70080.

[4] Seaf Elnaser T.A., Gomaa H., Sharafeldin H., Cheira M.F. Dialdehyde Chitosan/Semicarbazide Synthesis for Lanthanum, Cerium, and Neodymium Ions Recovery from Phosphate Leachate. *ACS Applied Polymer Materials*. 2025. 7(10). 6348–6364. DOI: 10.1021/acsapm.5c00817.

[5] Yong S.K., Bolan N.S., Lombi E., Skinner W., Guibal E. Sulfur-Containing Chitin and Chitosan Derivatives as Trace Metal Adsorbents: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2013. 43(16). 1741–1794. DOI: 10.1080/10643389.2012.671734.