

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION PROCESSES OF METHYLENE BLUE AQUEOUS SOLUTIONS

А.Ю. ШЛЫКОВА, Н.А. ИВАНЦОВА

A.Y. SHLYKOVA, N.A. IVANTSOVA

(Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева)

(D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia)

E-mail: 211559@muctr.ru, ivantsova.n.a@muctr.ru

Современные технологии очистки сточных вод становятся все более актуальными в условиях растущих экологических проблем и необходимости соблюдения строгих норм по качеству воды. Среди методов очистки электрохимические процессы окисления привлекают внимание благодаря своей высокой эффективности, простоте в эксплуатации и возможности минимизации химических отходов. В статье рассмотрено электрохимическое окисление метиленового голубого. В экспериментальных условиях проводились испытания с варьированием различных параметров, таких как плотность тока, состав электролита и время обработки. Оценка эффективности процесса осуществлялась через анализ степени деструкции красителя, определение кинетических характеристик реакции (константы скорости и период полураспада), а также влияние условий на скорость удаления метиленового голубого из раствора. По полученным данным сделан вывод, что процессы деколоризации протекают по реакциям (псевдо)-первого порядка. Максимальная эффективность обесцвечивания достигалась при использовании анодного окисления и составила 99,9% при времени обработки красителя 15 минут. На качественном уровне с помощью УФ-спектров определено, что молекула метиленового голубого разрушается в процессе электролиза. Исследование подтверждает потенциальную применимость электрохимических процессов в современных системах водоочистки.

Modern wastewater treatment technologies are becoming increasingly relevant in the context of growing environmental problems and the need to comply with strict water quality standards. Among purification methods, electrochemical oxidation processes attract attention due to their high efficiency, ease of operation and the ability to minimize chemical waste. The article discusses the electrochemical oxidation of methylene blue. Under experimental conditions, tests were carried out with varying parameters, such as current density, electrolyte composition, and treatment time. The efficiency of the process was assessed by analyzing the degree of dye degradation, determining the kinetic characteristics of the reaction (rate constants and half-life), as well as the effect of conditions on the rate of removal of methylene blue from the solution. Based on the data obtained, it was concluded that the processes of decolorization proceed according to reactions (psev-do) of the first order. The maximum efficiency of discoloration was achieved using anodic oxidation and amounted to 99.9% with a dye treatment time of 15 minutes. At the qualitative level, using UV spectra, it was determined that the methylene blue molecule undergoes

destruction by electrolysis. The study confirms the potential applicability of electrochemical processes in modern water treatment systems.

Ключевые слова: очистка, красители, метиленовый голубой, электрохимическое окисление, анодное окисление, обесцвечивание, электролиты, передовые окислительные процессы (AOPs).

Keywords: purification, dyes, methylene blue, electrochemical oxidation, anodic oxidation, discoloration, electrolytes, advanced oxidation processes (AOPs).

Введение

Загрязнение поверхностных и подземных вод – одна из глобальных проблем нашего времени. Вследствие стремительного развития текстильной, фармацевтической, красильной, химической, кожевенной и сельскохозяйственной промышленности многие органические соединения, например синтетические красители, антибиотики [1, 2] и пестициды, попадают в гидросферу. Поступающие вещества способствуют разрушению экосистем, образованию стабильных и токсичных комплексных соединений, которые негативно влияют на организмы, обитающие в водной среде [3...5], и здоровье человека [2]. По этой причине необходимо улучшать очистку загрязненных сточных вод на локальных очистных сооружениях предприятий и снижать их количество, попадающее в поверхностные водоемы.

Органические красители имеют широкое применение в различных отраслях промышленности, таких как текстильная, бумажная, кожевенная, полиграфическая, фармацевтическая, косметическая [6...8]. Однако сточные воды данных предприятий приводят к экологическим проблемам. Такие стоки содержат экотоксиканты, которые имеют сложное строение, что делает их стойкими к разложению. Кроме того, данные стоки затрудняют прохождение солнечных лучей, что приводит к ухудшению фотосинтеза флоры водоема и снижению содержания растворенного кислорода [9, 10]. Таким образом, синтетические красители представляют серьезную опасность для экологии.

Тиазиновые красители (ярким представителем которых является метиленовый голубой), попадая в окружающую среду со сточными водами, представляют серьезную экологическую проблему. Даже небольшие

их концентрации обладают токсичными свойствами и могут оказывать негативное воздействие на водные организмы, включая рыб, беспозвоночных и водоросли. В настоящее время метиленовый голубой применяется в качестве индикатора в окислительно-восстановительных процессах и как модельное соединение для изучения эффективности применения современных методов очистки воды. Метиленовый голубой имеет стабильную структуру, что говорит о невозможности биологического разложения. Все это указывает на необходимость минимизации поступления красителя в водные объекты [8].

В настоящее время существуют различные методы очистки окрашенных сточных вод, среди которых выделяют физико-химические, химические и передовые окислительные процессы (AOPs – Advanced Oxidation Processes). К числу первых относят адсорбцию, мембранную фильтрацию [11] и коагуляцию [12]. Однако они имеют ряд недостатков. В случае адсорбции необходимо подбирать оптимальные условия поглощения для каждого конкретного сорбента и проводить регенерацию поглощающего материала [11]. При использовании мембранной фильтрации важно учитывать размер пор мембран, концентрацию и химический состав загрязняющих веществ в сточных водах, а также давление в системе [13]. Использование коагуляции как способа удаления красителей из стока эффективно для дисперсных красителей, однако в процессе очистки образуется большое количество осадка, который необходимо перерабатывать или захоранивать [14].

В настоящее время окислительные процессы AOPs привлекают все большее внимание. Они основаны на образовании реак-

ционноспособных радикалов, которые могут окислять сложные органические структуры молекул. В последние годы появляются новые AOPs, основанные на электрохимическом окислении, – усовершенствованные электрохимические процессы окисления (EAOPs – Electrochemical Advanced Oxidation Processes) [15]. Сущность метода электрохимической обработки состоит в образовании на аноде гидроксил-радикалов и/или других окислителей, например хлора [16]. Также электроокисление при введении дополнительного электролита – хлорида натрия – обладает обеззараживающим действием на сточные воды [17].

Основная цель данного исследования – сравнительная оценка эффективности электрохимического и анодного окисления в отношении обесцвечивания водного раствора метиленового голубого.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования выбран краситель – метиленовый голубой (МГ) – тиазиновый краситель синтетического происхождения [18]. Исходная концентрация раствора красителя во всех экспериментах составляла 5 мг/л = 15,6 мкмоль/л.

Количественное содержание метиленового голубого до (C_n) и после (C_k) электрохимического окисления определяли прямым фотометрическим методом на приборе ЗОМС КФК3-01 (Россия) при длине волны $\lambda=650$ нм и толщине пропускающего слоя 10 мм. Эффективность обесцвечивания (α , %) определялась по формуле:

$$\alpha = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Исследования по электрохимическому (ЭлХ) и анодному окислению (АО) метиленового голубого проводились на установке, представленной на рис. 1 (электрохимический реактор – 1 – источник постоянного тока, 2 – анод, 3 – катод, 4 – анодный отсек, 5 – катодный отсек, 6 – катионообменная мембрана (только для АО, ЭлХ производилось без мембраны)). Электролиз осуществлялся в гальваностатическом режиме с использованием источника постоянного тока DAZHENG PS-305D (Китай).

В качестве электролитов использовали растворы NaCl (3,3 моль/л), HCl (3,8 моль/л)

и NaOH (2,8 моль/л). Опыты проводили с помощью электродов Ti/Pt и Ru/Ir. Электролиз осуществляли при непрерывном перемешивании. Плотность тока (j , А/м²) варьировали в диапазоне от 250 до 1250 А/м², время обработки раствора (t , мин) от 2 до 30 минут.

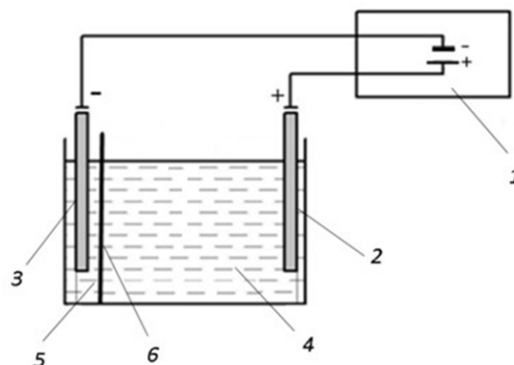


Рис. 1

Обсуждение результатов

На первом этапе исследования была произведена оценка влияния pH раствора красителя на эффективность обесцвечивания. Электролиз проводили при плотности тока 250 А/м² в течение 10 минут. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Электролит/pH раствора красителя	Эффективность обесцвечивания, %
NaCl / pH = 6,4	80
HCl / pH = 1,6	87
NaOH / pH = 11,7	5

По полученным данным видно, что при pH = 1,6 достигается наибольшая эффективность обесцвечивания раствора красителя. Однако в качестве электролита для проведения дальнейших опытов был выбран NaCl, так как в этом случае отсутствует необходимость в регулировке pH очищенных стоков.

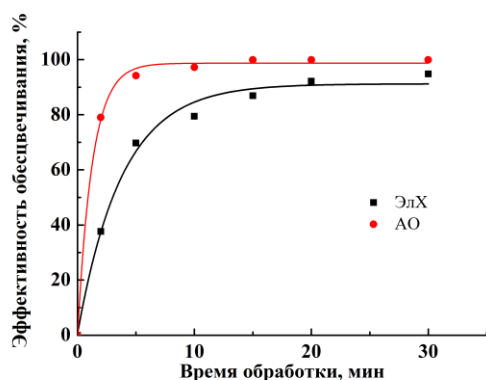
Вторым этапом исследования явилась оценка влияния плотности тока на эффективность обесцвечивания метиленового голубого при времени обработки 10 минут. Эксперименты проводили двумя методами: электрохимическое и анодное окисления. В раствор красителя вносили в качестве дополнительного электролита NaCl (3,3 моль/л). Полученные данные представлены в табл. 2.

Метод	Плотность тока (j), А/м ²		
	250	625	1250
Электрохимическое окисление	Эффективность обесцвечивания, %		
Электроды: Ti/Pt	50,2	88,2	94,6
Электроды: Ru/Ir	78,6	89,6	94,1
Анодное окисление			
Электроды: Ti/Pt	96,8	97,3	98,1
Электроды: Ru/Ir	96,8	98,1	98,1

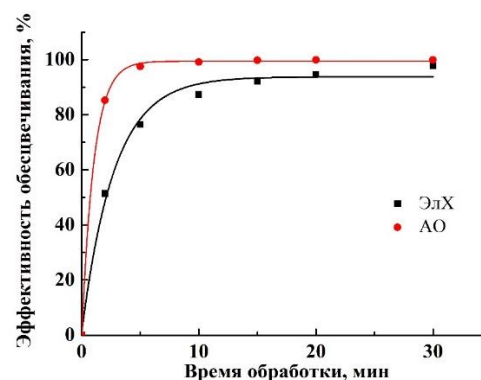
Определено, что увеличение плотности тока ведет к возрастанию эффективности обесцвечивания красителя независимо от типа обработки. Однако это увеличивает затраты на электроэнергию, поэтому дальнейшие опыты проводили при $j=250$ А/м².

На следующем этапе исследования произведен анализ эффективности обесцвечивания метиленового голубого во времени с

помощью разных методов (рис. 2). По полученным данным можно сделать вывод, что наилучшие результаты достигаются при анодном окислении в обоих случаях – до 99,9 % обесцвечивания красителя при времени обработки 15 минут. Следует отметить, что при анодном окислении рН раствора со временем снижается с 6,4 до 3,7.



а)



б)

Рис. 2

Анализ графиков показывает, что независимо от метода и типа электродов эффективность обесцвечивания МГ возрастает с увеличением времени обработки. Длительное время воздействия электрического тока позволяет провести большее количество реакций, связанных с окислением или восстановлением красителя, что приводит к его более полному обесцвечиванию. Также в процессе электрохимических реакций образуются активные радикалы, способствующие разрушению молекул красителя. Большое время реакции дает возможность этим веществам достичь максимальной эффективности. Кроме того, определено, что анодное окисление в начальный момент времени более эффективно, чем электрохимическое окисление.

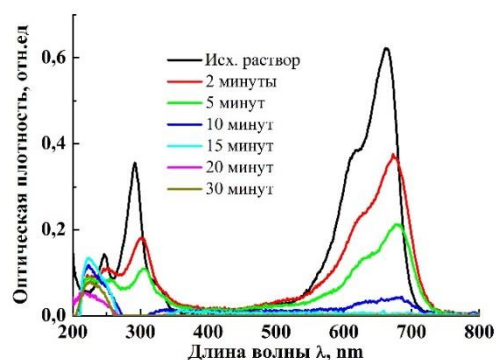


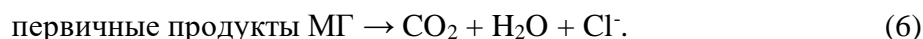
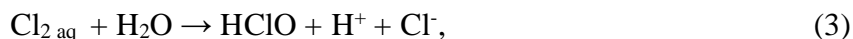
Рис. 3

Мощным инструментом для качественной оценки деструкции красителя являются УФ-спектры, позволяющие визуализировать изменения в его структуре, распознать,

какие группы поглощения исчезли, и проанализировать возможные новые образования. На рис. 3 представлены спектры поглощения исходного и обработанного метиленового голубого при различном времени обработки. Исходный МГ имеет 3 пика поглощения в области длин волн 250, 290 и 650 нм, что соответствует бензольной, тиазиновой и хромофорной группам. При электрохимическом окислении в присут-

ствии NaCl данные пики практически полностью исчезают при времени обработки 15 минут, что свидетельствует о разрушении молекулы метиленового голубого в результате действия активного хлора на молекулу колоранта.

Независимо от типа электродов происходит снижение концентрации метиленового голубого. Это связано с образованием гипохлорит-иона по реакциям (2)...(6) [16]:



По полученным результатам рассчитаны кинетические характеристики реакции деструкции метиленового голубого с помощью электролиза. Кинетические характеристики метода электролиза метиленового голубого представляют значительную информацию как для научных исследований, так и для практического применения в области очистки сточных вод и удаления красителей. В табл. 3 приведены результаты расчета констант скорости (k , мин⁻¹) и периода полураспада ($T_{1/2}$) электрохимического окисления красителя. Все реакции протекают по (псевдо)-первому порядку.

Т а б л и ц а 3

Метод	Кинетические характеристики	
	$T_{1/2}$	k , мин ⁻¹
Электрохимическое окисление		
Электроды: Ti/Pt	7,23	0,0959
Электроды: Ru/Ir	5,86	0,1183
Анодное окисление		
Электроды: Ti/Pt	1,48	0,4697
Электроды: Ru/Ir	2,45	0,2828

Анализ данных таблицы показывает, что при использовании электрохимического окисления более быстрое обесцвечивание происходит при использовании электродов Ru/Ir, а при анодном окислении – Ti/Pt.

В Ы В О Д Ы

В ходе проделанной работы изучено влияние различных электролитов и pH раствора, а также плотности тока и различных методов на эффективность обесцвечивания метиленового голубого в процессе электрохимической деструкции. На основании полученных данных рассчитаны кинетические характеристики: константа скорости реакции и период полураспада красителя в протекающих реакциях. Наилучшие результаты достигнуты при анодном окислении метиленового голубого при использовании электродов Ti/Pt и Ru/Ir – 99,9 %. Исследование показало высокий уровень эффективности обесцвечивания красителя. Это подтверждает потенциальную применимость электрохимических процессов в современных системах водоочистки и необходимость дальнейших испытаний для оптимизации технологий очистки поверхностных вод от органических загрязняющих веществ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kabanov M.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N. etc. Evaluation of the influence of drug complex formation on the efficiency of water conditioning with reagents for tetracycline // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2022, Vol. 55, N 11. P. 1245...1249.

2. *Kuznetsov V.V., Ivantsova N.A., Kuzin E.N. etc.* Study of the process of electrochemical oxidation of active pharmaceutical substances on the example of nitrofurazone ((2E)-2-[(5-Nitro-2-furyl)methylene]hydrazine Carboxamide) // *Water – 2023*, № 15. P. 3370.
3. *Nui T., Zhou J., Zhang C., Li S.* Fast removal of methylene blue from aqueous solution using coal-based activated carbon // *RSC Advanced*. 2018. № 8. P. 26978...26986.
4. *Исаев А.Б., Алиев З.М., Алиева М.А. и др.* Кинетика окисления красителя хромового коричневого гипохлоритом натрия // *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки*. 2016. Т. 31, № 1. С. 87...92.
5. *Любушкин Т.Г., Кузин Е.Н., Иванцова Н.А., Конькова Т.В.* Оценка возможности использования пероксодисерной кислоты в процессах очистки сточных вод, содержащих синтетические красители // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. 2025. Т. 68, № 1. С. 120...126.
6. *Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A.* Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystem: A review // *Science of the Total Environment*. 2020, 717. P. 137222.
7. *Katheresan V., Kansedo J., Lau S.* Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018, 6. P. 4676...4697.
8. *Khan I., Saeed K., Zekker I. and others.* Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation // *Water*. 2022, 14. P. 242.
9. *Gupta V.K., Suhas.* Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review // *Journal of Environmental Management*. 2009, 90. P. 2313...2342.
10. *Ikhlaiq A., Parveen S., Raashid M. etc.* Methylene blue removal from aqueous solution by alum; catalytic ozonation process // *Discover Chemical Engineering*. 2024, V. 4, № 8.
11. *Утебаева А.А., Бахов Ж.К., Абдуова А.А. и др.* Комбинированная технологическая схема очистки сточных вод текстильных производств // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2019. № 1. С. 312...318.
12. *Kuzin E.N.* Synthesis and use of complex titanium-containing coagulant in water purification processes // *Inorganics*. 2025. V. 13, № 9.
13. *Kaserchik V.P., Yaskovich A.L., Bil'dyukevich A.V.* Wastewater treatment for removal of dyes by coagulation and membrane processes // *Petroleum Chemistry*. 2012. V. 52, N. 7. P. 545...556.
14. *Kumari S., Singh R., Jahangeer J., Garg M.* Innovative strategies for dye removal from textile wastewater: a comprehensive review of treatment approaches and challenges // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2024, V. 235, № 720.
15. *Sires I., Brillas E., Oturan M. etc.* Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow: A review // *Environmental Science and Pollution Research*. 2014, V. 21. P. 8336...8367.
16. *Мирзалимова С.А., Киришина Е.Ю., Мухамедиев М.Г.* Использование метода электрохимической деструкции для очистки сточных вод от активного красителя Red SPD // *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление*. 2022. № 4. С. 86...99.
17. *Chatzisymeon E., Xekoukoulotakis N.P., Coz A. etc.* Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. № 137. P. 998...1007.
18. *Oladoye P.O., Ajiboye T.O., Omotola E.O., Oyewola O.J.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater // *Results in Engineering*. 2022. V. 16. P. 100678.

REFERENCES

1. *Kabanov M.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N. etc.* Evaluation of the influence of drug complex formation on the efficiency of water conditioning with reagents for tetracycline // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2022, Vol. 55, N. 11. P. 1245...1249.
2. *Kuznetsov V.V., Ivantsova N.A., Kuzin E.N. etc.* Study of the process of electrochemical oxidation of active pharmaceutical substances on the example of nitrofurazone ((2E)-2-[(5-Nitro-2-furyl)methylene]hydrazine Carboxamide) // *Water – 2023*, N. 15. P. 3370.
3. *Nui T., Zhou J., Zhang C., Li S.* Fast removal of methylene blue from aqueous solution using coal-based activated carbon // *RSC Advanced*. 2018, N. 8. P. 26978...26986.
4. *Isaev A.B., Aliev Z.M., Alieva M.A. etc.* Kinetics of the dye chrome yellow oxidation by sodium hypochlorite // *Herald of Dagestan state university. Series 1: Natural sciences*. 2016, V. 31, N. 1. P. 87...92.
5. *Liubushkin T.G., Kuzin E.N., Ivantsova N.A., Konkova T.V.* Assessment of the possibility of using peroxodisulphuric acid in the treatment processes of wastewater containing synthetic dyes // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2025. V. 68. N. 1. P. 120...126.
6. *Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A.* Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystem: A re-view // *Science of the Total Environment*. 2020, 717. P. 137222.
7. *Katheresan V., Kansedo J., Lau S.* Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018, 6. P. 4676...4697.
8. *Khan I., Saeed K., Zekker I. and others.* Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation // *Water*. 2022, 14. P. 242.
9. *Gupta V.K., Suhas.* Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review // *Journal of Environmental Management*. 2009, 90. P. 2313...2342.
10. *Ikhlaiq A., Parveen S., Raashid M. etc.* Methylene blue removal from aqueous solution by alum; catalytic ozonation process // *Discover Chemical Engineering*. 2024, V. 4, N. 8.

11. *Utebaeva A.A., Bakhov Zh.K., Abduova A.A. etc.* Combined technological scheme of wastewater treatment of textile industries // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2019. N. 1. P. 312...318.
12. *Kuzin E.N.* Synthesis and use of complex titanium-containing coagulant in water purification processes // *Inorganics*. 2025. V. 13, N. 9.
13. *Kaserchik V.P., Yaskevich A.L., Bil'dyukovich A.V.* Wastewater treatment for removal of dyes by coagulation and membrane processes // *Petroleum Chemistry*. 2012, V. 52, N. 7. P. 545...556.
14. *Kumari S., Singh R., Jahangeer J., Garg M.* Innovative strategies for dye removal from textile wastewater: a comprehensive review of treatment approaches and challenges // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2024, V. 235, №720.
15. *Sires I., Brillas E., Oturan M. etc.* Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow: A review // *Environmental Science and Pollution Research*. 2014, V. 21. P. 8336...8367.
16. *Mirzalimova S.A., Kirshina Y.Y., Mukhamediev M.G.* Application of the electro/chemical destruction method for wastewater treatment against Red SPD active dyestuff // *Water sector of Russia: problems, technologies, management*. 2022. N. 4. P. 86...99.
17. *Chatzisyneon E., Xekoukoulotakis N.P., Coz A. etc.* Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents // *Journal of Hazardous Materials*. 2006, N. 137. P. 998...1007.
18. *Oladoye P.O., Ajiboye T.O., Omotola E.O., Oyewola O.J.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater // *Results in Engineering*. 2022, V. 16. P. 100678.

Рекомендована кафедрой промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Поступила 16.04.25.