

CO₂/Ar 气液相等离子体处理盐酸四环素的研究

胡佳俊^{1,2} 陈雪燕³ 程诚¹ 沈洁^{1*}

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院等离子体物理研究所 合肥 230031; 2. 中国科学技术大学 合肥 230026;
3. 合肥工业大学资源与环境工程学院 合肥 230009)

The Treatment of Tetracycline Hydrochloride by CO₂/Ar Gas-Liquid Phase Plasma

HU Jiajun^{1,2}, CHEN Xueyan³, CHENG Cheng¹, SHEN Jie^{1*}

(1. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract In this study, greenhouse gas and argon (CO₂/Ar) were used as carrier gas to produce gas-liquid plasma to treat tetracycline hydrochloride in water. The CO₂ decomposition of CO₂/Ar gas-liquid plasma, the production of reactive species (such as OH, ¹O₂, O, H₂O₂, O₃), and the degradation mechanism of tetracycline hydrochloride under different parameters were studied. In the gas phase, the effects of CO₂/Ar ratio and gas flow rate on CO₂ conversion were investigated. The effects of CO₂/Ar ratio, different initial concentrations, gas flow rate and initial pH on the degradation of tetracycline hydrochloride were investigated in the liquid phase. Combined with the spectral diagnosis, the characterization of liquid phase reactive species, and the relevant quenching agents, the production rules of different reactive species and their effects on the degradation of tetracycline hydrochloride were analyzed. Finally, the intermediate products produced in the degradation process were detected, and the degradation principle and possible degradation pathway of tetracycline hydrochloride in this system were proposed. It provides a new idea for CO₂ utilization and water pollution control.

Keywords Gas-liquid phase plasma, Carbon dioxide decomposition, Reactive species generation, Water treatment

摘要 研究采用温室气体、氩气(CO₂/Ar)作为载气,产生气液相等离子体处理水中的盐酸四环素。研究了CO₂/Ar气液相等离子体CO₂分解、活性物质产生(如O、·OH、¹O₂、H₂O₂、O₃)及不同参数条件下对盐酸四环素的降解机理。气相方面考察了CO₂/Ar比例、气体流量对CO₂转化的影响;液相方面考察了CO₂/Ar比例、不同初始浓度、气体流量及初始pH对盐酸四环素降解的影响。结合光谱诊断、液相活性物质表征、相关淬灭剂,分析了不同活性物质的产生规律及对盐酸四环素降解的影响。最后检测了降解过程产生的中间产物,提出了本体系盐酸四环素降解原理及可能的降解途径。为CO₂利用以及水污染治理提供一个新思路。

关键词 气液相等离子体 二氧化碳分解 活性物质生成 水处理

中图分类号: TM89

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202303001

中国是生产抗生素的第一大国,每天都有大量使用。然而抗生素在人体或动物体内使用后,其未被生物体利用的部分将以尿液或粪便的形式由母体结构排出进入生态环境中,从而影响生态平衡。Dong等^[1]在对城市地下水中抗生素进行取样时发

现磺胺类,林可酰胺类、大环内酯类和四环素类是下水道系统中最常见的四类抗生素且平均浓度分别达到1246 ng/L、2418 ng/L、1734 ng/L、1140 ng/L。因抗生素其难降解性,使得其在排放到污水管网前必须先进行预处理以防止危害地下水安全,因此迫

切需要研发一种新的技术对水体中的抗生素进行治理显得尤为重要。

化石燃料虽然对人类社会的快速发展做出了突出的贡献,但其燃烧过程中会产生温室气体二氧化碳,由于排放的二氧化碳超过了自然界的碳循环,且2022年大气中测得的二氧化碳浓度已经达到421 ppm。这就迫切需要有效利用二氧化碳,这样不仅可以减少温室气体排放,而且可以更好地利用碳资源。因此近年来,二氧化碳的捕获和利用引起了科学人员的广泛关注^[2-4]。

低温等离子体因其可在放电区产生各种强氧化活性物质,已被广泛应用于环境污染控制、材料制备和生物医学领域^[5-7]。近年来,低温等离子体作为一种成熟的水处理技术,由于其高效和非选择性,被广泛应用于降解抗生素和其他难降解有机污染物。其中等离子体在气液界面活性物质的高效产生和运输并与液相中的抗生素快速作用,从而提高降解效率是需考虑的重点问题。因此,空气、氧气、氮气、氩气、氦气及其混合气被用作工作气氛,生成所需的活性物质(如 reactive oxygen species, ROS; reactive nitrogen species, RNS),以满足不同的应用要求并提高处理效率^[8]。研究人员亦采用等离子体协同催化剂,充分利用等离子体-催化体系引发的气液相物理、化学效应,产生更多活性物质,以提高污染物的去除效率^[9]。或者采用水膜式等离子体反应装置,以提高等离子体与水溶液的反应界面,促进活性物质的产生及活性物质的气液气液传质过程,从而提高体系的降解效率^[10]。

本研究以 CO₂/Ar 作为载气,产生气液相等离子体,尝试从等离子体 CO₂ 转化、活性氧原子、·OH 等活性物质产生等不同影响因素,继而研究其对液相盐酸四环素(Tetracycline hydrochloride, TC)降解机理。分析了气液相等离子体物理特性:电流电压、放电形态、发射光谱、二氧化碳转化以及二氧化碳转化可能的影响因素,如 CO₂/Ar 比例、总气体流量;随后具体研究了化学特性,首先分析了 TC 降解的影响因素,如 CO₂/Ar 比例、TC 初始浓度、总气体流量以及初始 pH 对 TC 降解的影响。最后分析了 CO₂/Ar 等离子体放电体系产生的不同活性物质,以及其降解 TC 可能的降解途径。以期利用气态污染物 CO₂ 处理液相污染物 TC,为 CO₂ 利用以及水污染治理提供了一个新的思路。

1 实验装置与方法

1.1 实验装置

图1描述了气液相等离子体的装置的示意图。等离子装置由中空的金属针电极组成,针周围环绕着内径为3.5 mm的石英玻璃管,管的一端紧紧固定。针不仅用作阳极电极,由高压直流电源驱动,还连接到气体入口。阳极电极末端距石英玻璃管出口20 mm,接地电极安装在反应器的侧壁上。反应气体通过中空电极进入,经高压激发,等离子体在高压电极和气液通道间产生。采用高速相机捕捉 CO₂/Ar 气液相等离子体放电羽流形态,曝光时间为20 ns,拍摄频率为50 fps。

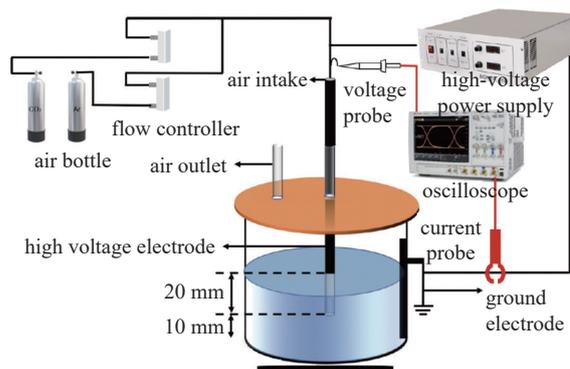


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 实验方法

在实验中,二氧化碳(高纯度二氧化碳,99.995%)和 Ar 载气的流量分别由流量控制器控制,总气体流量为 300 mL/min,产生的气体通过排气管利用气袋进行收集,随后通过气相色谱仪(FULI 9790 II)对产生的 CO 进行检测,从而得出 CO₂ 转化率。20 mL 的 TC 溶液被添加到玻璃容器中,溶液与固定在侧壁的电极接触作为接地极,在放电区产生活性基团以及高能电子进入溶液中与 TC 发生反应。本次研究在气液相等离子体不同时间点分别取样,通过紫外分光光度计(SHIMADZU, UV2700)在 356 nm 下分析 TC 浓度。二氧化碳转化率(φ), TC 降解率(η)通过以下式(1)和式(2)计算得到:

$$\varphi = \frac{D_0 - D_t}{D_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D_0 , D_t 为初始 CO₂ 体积分数和反应后(未加入 TC)CO 体积分数,单位 ppm; φ 为二氧化碳转化率。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 , C_t 为 TC 初始浓度和经过 t 时间处理后 TC 的浓度, 单位 mg/L; η 为 TC 降解率。

2 结果和讨论

2.1 等离子体物理特性

如图 1 所示, 在周期性电压、电流尖脉冲作用下, CO₂/Ar 气液相等离子体在玻璃管内、气液界面呈现出丝状放电形态。等离子体与液体直接接触, 同时在气流作用下, 有利于产生的活性物质高效输运至液相中。

图 2 为 CO₂/Ar 气液相等离子体电流、电压波形图。气液相等离子体放电呈周期性变化, 当放电电压逐渐增加到击穿电压时, 激发气液相的等离子体放电, 产生周期性电流尖脉冲, 峰值电压为 8.43 kV, 峰值电流为 18.45 mA。放电功率大约为 0.7 W。

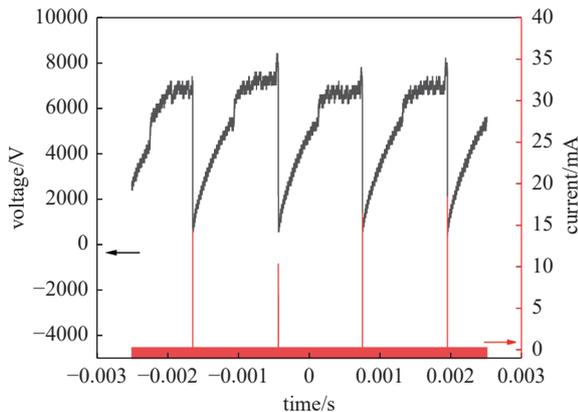


图2 电流-电压波形图

Fig. 2 Voltage-current waveform diagram

发射光谱仪常用于测定等离子体放电区产生的激发态活性物质。本研究中, 氩气的加入可以降低击穿电压, 并使气液相放电过程更加稳定。在等离子体放电区内, Ar 原子因具有较高的激发电离能级而被激发或电离, 从而增加 CO₂ 电子碰撞解离的概率^[11]。图 3 显示了 CO₂/Ar 气液相等离子体发射光谱图, 其谱线主要是由 CO、C₂ (430-610 nm)、CO₂⁺ (351.1、367.4、385.2、404.7、410.9、434.2 nm)、Ar (696.5、706.7、738.4、750.4、751.5、763.5、772.4、826.5 nm) 及活性氧原子 (777.6 nm、844.6 nm) 组成^[12]。光谱中激发态原子、分子及电子和离子, 在气液相接触面引发一系列的物理和化学过程, 有利于各类活性物质的生成。

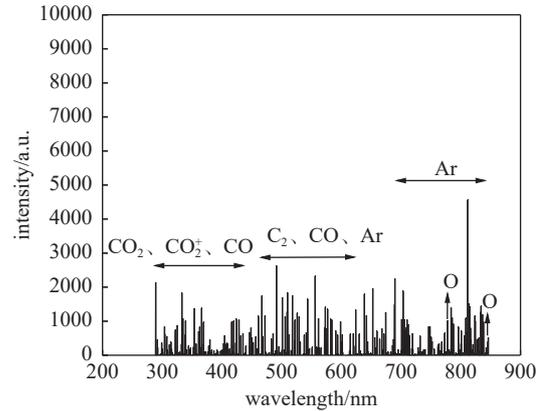


图3 CO₂/Ar 气液相等离子体发射光谱图 (300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

Fig. 3 Emission spectrum of gas-liquid plasma under carbon dioxide and argon (300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

2.2 实际放电形态与 CO₂ 转化

为研究 CO₂/Ar 气液相等离子体 CO₂ 转化率, 本实验利用气相色谱仪对产生的 CO 气体进行检测, 并以(公式 2)对 CO₂ 转化率进行计算, 本文探究了不同 CO₂ 与 Ar 的比例对 CO₂ 转化的影响。如图 4(a)所示, 随着 Ar 参比的提高, CO₂ 转化率逐渐由 1.34% 增加到 2.2%, 相比于纯二氧化碳放电的转化率均有明显的提升。这主要是由于 Ar 原子具有较高的激发电离能级, 在等离子体放电区内, 氩原子被激发或电离, 随着氩气比例增加, 将增加 CO₂ 电子碰撞解离的概率, 从而提高 CO₂ 转化率。CO₂ 转化的实现, 将有利于 O、·OH、H₂O₂、O₃、¹O₂ 等活性物质的生成(见式(4)-(11))。如图 4(b)所示, 为不同气体流量对 CO₂ 转化的影响(CO₂:Ar=1:9), 随着气体流量的不断增加, CO₂ 转化率逐渐降低。其主要原因是受等离子体放电功率的限制, 随着气体流量的不断增加, CO₂ 气体在放电区停留时间逐渐减少, 没有足够的能量使得 CO₂ 被激发或者转化, CO₂ 就已经离开放电区^[13], 从而造成 CO₂ 转化率不断降低。

2.3 CO₂/Ar 气液相等离子体降解 TC 的研究

2.3.1 不同条件下 TC 降解动力学分析

利用一级动力学方程(3)^[14]对不同条件下 TC 降解进行模拟

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 t \quad (3)$$

式中: C 代表某一时刻 TC 含量 (mg/L); C_0 代表 TC 初始浓度; k_1 代表一级反应动力学常数 (min^{-1}); t 代

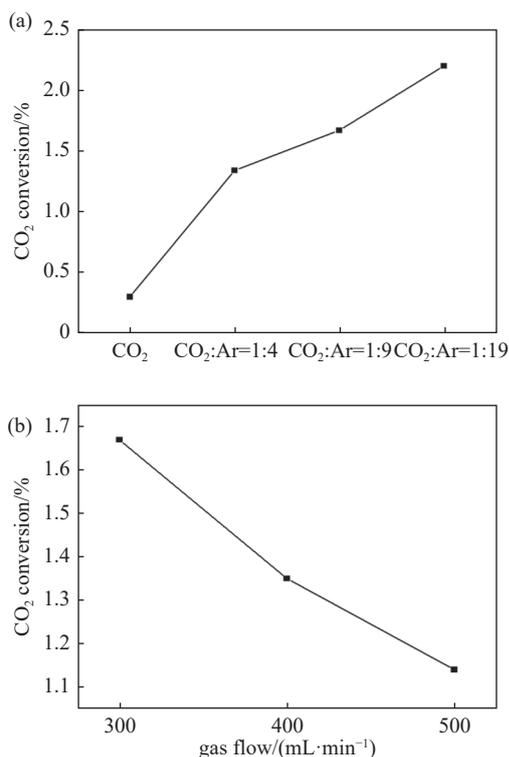


图4 (a) 不同 CO₂ 与 Ar 比例对二氧化碳转化的影响; (b) 不同气体流量对 CO₂ 转化的影响

Fig. 4 (a) Effect of different CO₂ and Ar ratios on carbon dioxide conversion, (b) effect of different gas flow rates on CO₂ conversion

表反应时间。

2.3.2 不同 CO₂ 与 Ar 比例对 TC 降解的影响

在气体流量为 300 mL/min 时, 考察了不同 CO₂/Ar 比例随着放电时间对气液相等离子体降解 TC 的影响(TC 初始浓度为 10 mg/L)。由图 5(a)可知, 随着氩气掺比增加, TC 的降解率不断提升。在等离子体处理 30 min, 氩气比例由 20% 增加到 95% 时, TC 降解率则从 64.53% 提高 81.17%。与此相对应, 由前文图 4 分析可知, 随着氩气比例增加, 二氧化碳转化率也随之提高, CO₂ 转化率的提高有利于活性物质如活性氧原子、羟基等的生成, 从而促进 TC 的降解。TC 降解率不断增加。如图 5 (b) 可知在仅改变混合气体中 Ar 的比例时, 随着 Ar 比例的增加反应速率也是逐渐增加, 在 CO₂ 与 Ar 比例分别为 1:4、1:9、1:19 的情况下, 整体反应速率分别为 0.03343 min⁻¹、0.04436 min⁻¹、0.05344 min⁻¹。

2.3.3 TC 初始浓度对其降解的影响

在等离子体降解过程中, 污染物的不同初始浓度往往是污染物降解的一个重要因素。图 6(a)显示了在气体流量为 300 mL/min, CO₂:Ar=1:9 条件下,

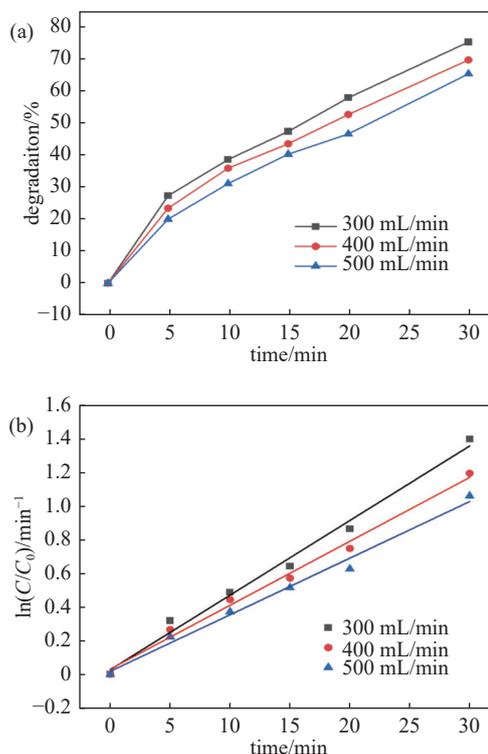


图5 (a) 气体比例对降解的影响; (b) 不同气体比例一级反应动力学模拟

Fig. 5 (a) Effect of different ratios of carbon dioxide and argon on degradation, (b) simulation of first-order reaction kinetics with the different ratio of CO₂ and Ar

不同 TC 初始浓度其降解率随时间变化规律。当处理时间为 30 min, 初始浓度为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L 时, TC 降解率分别为 75.35%、61.52%、60.37%, 可见在 10 mg/L 的初始浓度条件下, TC 降解效果最好。主要是由于气液相等离子体引发液相的活性物质产率、活性物质的量(\cdot OH、H₂O₂ 等)以及与 TC 的反应速率是一定的, 所以随着浓度的增加, 单位 TC 可以用于反应的活性物质的量变少, 且降解过程中间产物的生成也会与 TC 竞争产生的活性物质, 使得等离子体产生的一定量活性物质未与 TC 反应就被消耗, 最终导致 TC 降解率逐渐降低。如图 6 (b) 所示, 随着浓度的升高, 反应速率也是逐渐降低, 也佐证了虽然浓度升高, 使得单位体积内反应物质与活性物质有效反应几率增加, 但活性物质的量并未发生改变, 从而导致产生的活性物质不足以反应足够的 TC, 从而使得整体 TC 降解率下降。

2.3.4 不同气体流量对 TC 降解的影响

不同的气体流量会影响介质气体在放电区的停留时间, 从而进一步影响产生的液相活性物质的量, 而活性物质的产生量直接影响等离子体对液相

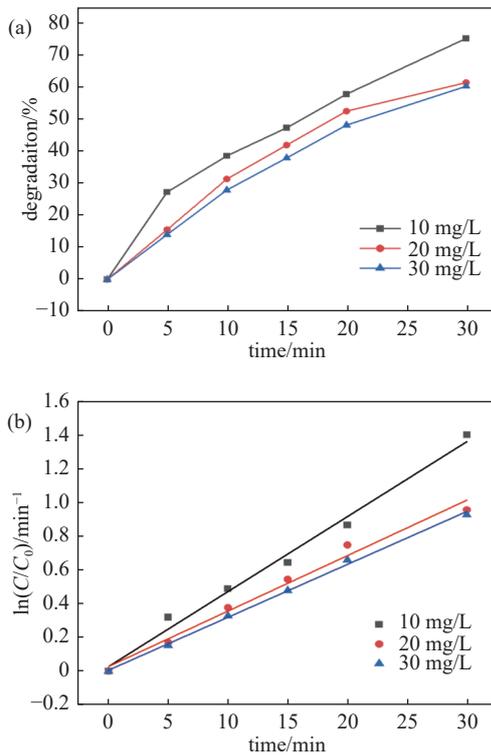


图6 (a) 初始浓度对降解的影响; (b) 不同初始浓度一级反应动力学模拟 (300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

Fig. 6 (a) Effect of initial concentration on degradation, (b) simulation of first-order reaction kinetics with different initial concentrations (300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

污染物的降解能力, 于是本文考察了气体流量这一重要影响因素对气液相等离子体降解 TC 的影响。图 7 (a) 中揭示了在初始浓度为 10 mg/L、CO₂:Ar=1:9 条件下, 不同气体流量下 TC 降解效率随时间变化规律。在放电时间为 30 min 时, 气体流量为 300 mL/min、400 mL/min、500 mL/min 时 TC 的降解率分别为 75.32%、69.74%、65.4%。研究发现 TC 降解率随气体流量增加而下降。随着气体流量的增加, 气体停留时间变短, 气体在放电区还未充分电离就离开放电区, 从而导致产生的高能电子以及活性组分减少, 另一方面随着流量的增加活性物质的停留时间也随之减少, 导致其未与液相中的 TC 进行充分反应, 从而进一步影响 TC 的降解率^[15]。如图 7(b) 所示, 随着气流量的增加, 反应速率逐渐减少, 从原来的 0.04436 min⁻¹ 降低到 0.03365 min⁻¹, 综合以上分析, 最终选取了 300 mL/min 作为此次研究的气体流量条件。

2.3.5 初始 pH 对 TC 降解的影响

在实际应用中, 抗生素废水的初始 pH 往往存在较大差异, 所以本实验探究了不同初始 pH 对等

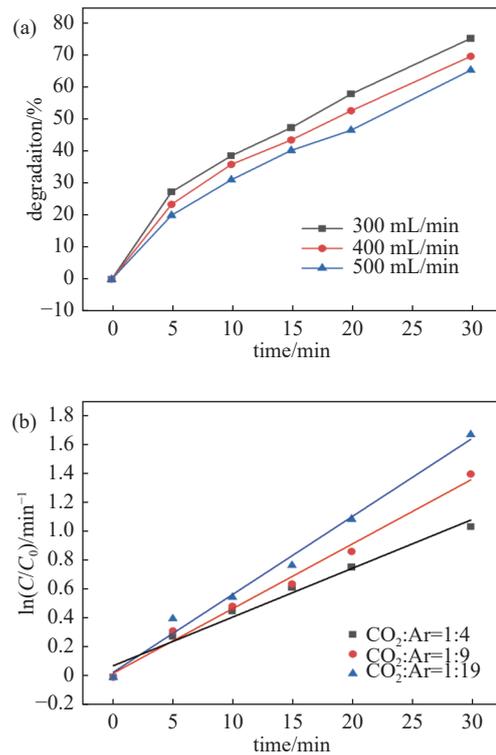


图7 (a) 气体流量对降解的影响; (b) 不同气体流量一级反应动力学模拟 (300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

Fig. 7 (a) Effect of total gas flow on degradation, (b) Simulation of first-order reaction kinetics with different gas flow (300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

离子体降解 TC 的影响。其结果如图 8 (a) 可知, 碱性条件下 TC 降解率整体优于酸性条件。在 pH 为 11.57 时放电 15 min, TC 降解率可达 65.3%, 而 pH 为 5.04、3.48 时, TC 降解率则分别为 49.12%、47.38%。这主要是因为一方面 TC 是一种两性分子, pKa 值分别为 3.3、7.7、9.7^[16], 在碱性条件下 TC 不稳定易失去质子形成 TCH⁻与 TC²⁻使之更容易被等离子体产生的活性物质降解^[17]; 另一方面碱性条件下由于溶液中含有大量的 OH⁻, 而臭氧在碱性条件下也会被分解产生 ·OH, 使得 TC 降解率增加^[18]。由图 8 (b) 可以看出, 在不同初始 pH 条件下, TC 反应速率有所不同。在初始 pH 为 11.57 时, TC 反应速率最大 (0.04824 min⁻¹), 这是因为此时溶液 pH 大于 TC 的最大 pKa, TC 在水溶液里呈现出完全电离的形式存在。

2.4 反应机制的研究

2.4.1 反应过程中 pH 及电导率变化

CO₂/Ar 气液相等离子体处理水中 TC 的过程中溶液中的 pH 及电导率的变化如图 9 所示。溶液中

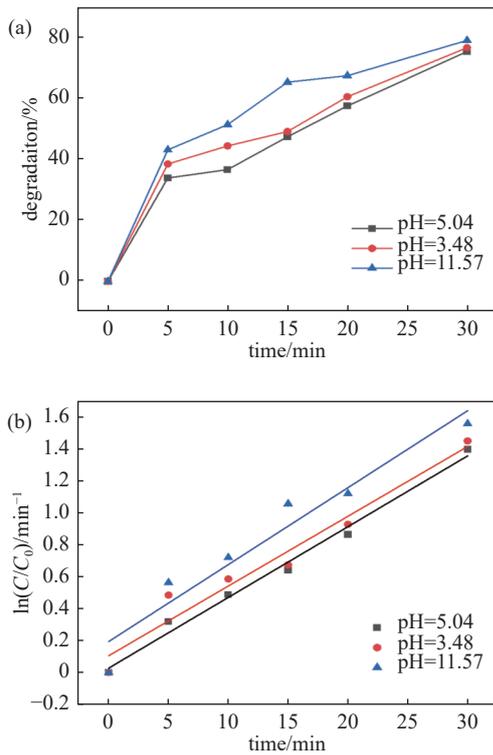


图8 (a) pH对降解的影响;(b)不同pH一级反应动力学模拟(300 mL/min, $\text{CO}_2:\text{Ar}=1:9$)

Fig. 8 (a) Effect of initial pH on degradation, (b) simulation of first-order reaction kinetics with different initial pH (300 mL/min, $\text{CO}_2:\text{Ar}=1:9$)

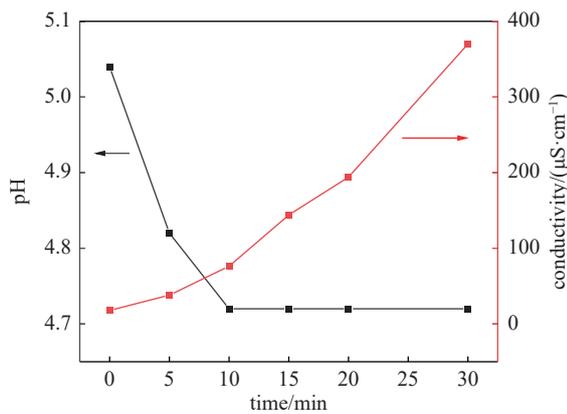


图9 处理过程中pH及电导率的变化(300 mL/min, $\text{CO}_2:\text{Ar}=1:9$)

Fig. 9 Change of pH and conductivity during reaction (300 mL/min, $\text{CO}_2:\text{Ar}=1:9$)

的pH在最初的10 min迅速降低,在10 min后保持稳定;而电导率则随着处理时间的延长呈现出线性增加的趋势。一方面是由于仅部分二氧化碳被分解,余下的二氧化碳溶于水会形成碳酸缓冲液;另一方面TC在被活性物质降解过程中会产生酸性的

中间产物,综合考虑上述两方面作用使溶液pH一开始快速下降,但随着处理时间延长,碳酸缓冲溶液起主要作用使得整个溶液pH保持稳定。而溶液中电导率线性增加的原因主要是因为随着等离子体处理时间的增加 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等无机盐离子的不断生成。

2.4.2 反应体系作用机理分析

CO_2/Ar 气液相等离子体放电区内,产生激发态氩原子、 CO_2 分子、电子、离子相互作用,发生系列反应,如 CO_2 分解、活性氧原子产生、羟基生成、单线态氧、臭氧、双氧水生成,这些活性物质进入液相中,与溶液中的盐酸四环素反应,达到降解目的。 CO_2/Ar 气液等离子体作用于盐酸四环素的机理如图10所示。近年来研究温室气体 CO_2 分解引起了学者的广泛关注,发现 CO_2 可以通过电子碰撞分解而产生活性氧原子,如反应式(4)和(5)所示^[19-21]。

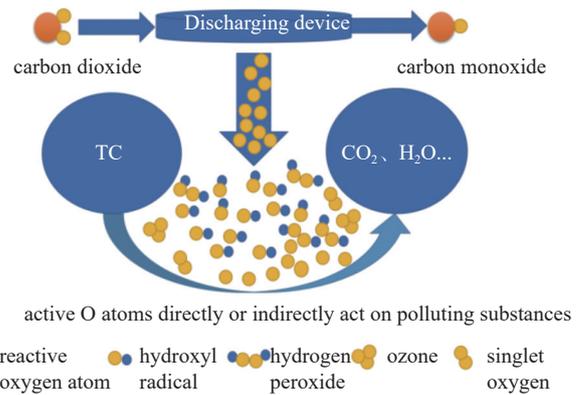
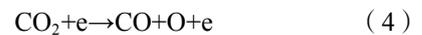


图10 CO_2/Ar 气液相等离子体反应机理图

Fig. 10 Reaction mechanism diagram of gas-liquid plasma under carbon dioxide and argon



TAKAMATSU等^[22]研究了不同气氛条件下等离子体产生的各种活性物质,采用 CO_2 当介质气体时放电时得到了相似的结论。其分解产生的活性氧原子可以后续生成短寿命物质 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 。 CO_2 分解产生的O在气液传质的作用下可进入水体中,与水发生反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式(6)),另一方面等离子体放电产生的电子也会与 H_2O 发生碰撞产生 $\cdot\text{OH}$,如式(11)所示^[23]。 $\cdot\text{OH}$ 作为一种短寿命的物质,因其具有高活性可迅速与溶液中TC发生反应使其降解。而 $\cdot\text{OH}$ 还会发生如式(7)的反应,进一步生成 H_2O_2 。活性O原子可以通过式(8)和式(9)生成 O_3 、 $^1\text{O}_2$ 。

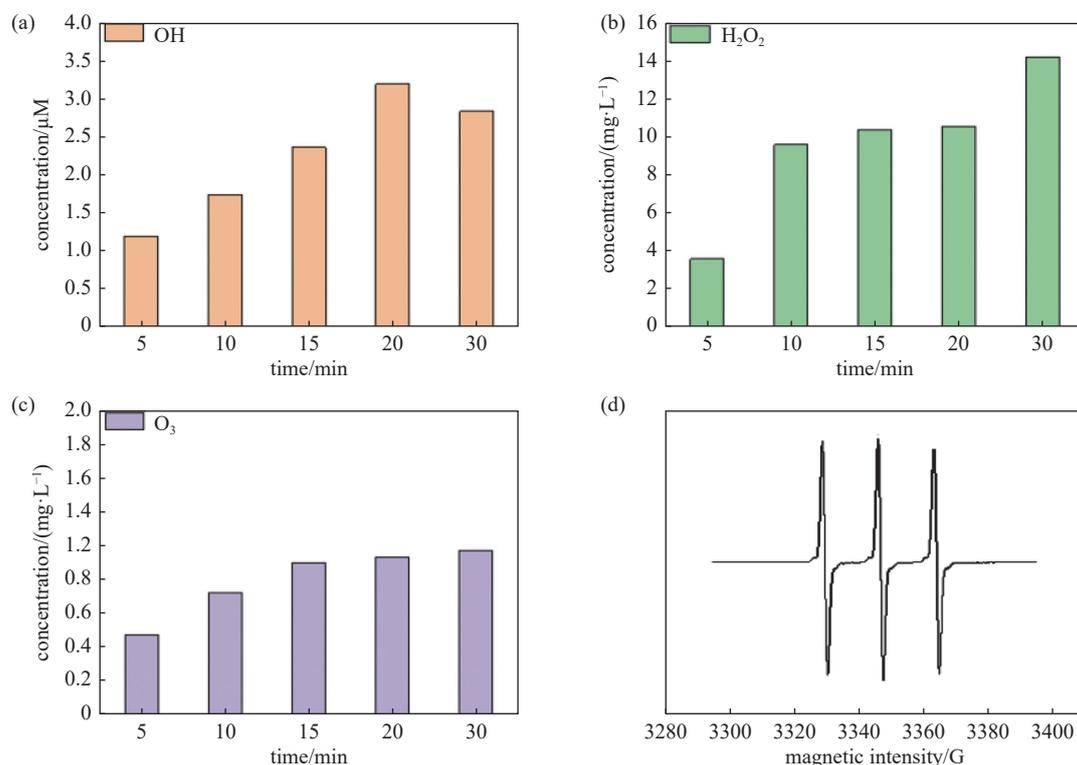
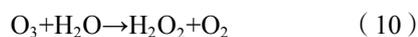


图11 (a) 不同时间·OH质量浓度变化; (b) 不同时间 H₂O₂质量浓度变化; (c) 不同时间 O₃质量浓度变化; (d) ¹O₂的检测(300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

Fig. 11 (a) Change of OH mass concentration at different time, (b) change of H₂O₂ mass concentration at different time, (c) change of O₃ mass concentration at different time, (d) detection of ¹O₂ (300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

而 O₃ 会与 H₂O 发生反应生成 H₂O₂, 如式 (10) 所示。



2.4.3 活性物质的测定

CO₂/Ar 等离子体与水溶液相互作用, 随着 CO₂ 的分解, 产生各类活性物质, 在气流作用下传质到液相中, 与液相中 TC 发生系列反应而将其降解。其中·OH、¹O₂ 属于短寿命活性物质, 而 H₂O₂、O₃ 属于长寿命活性物质。本实验对气液相等离子产生的·OH、H₂O₂、O₃ 进行了定量的测定, 对¹O₂ 进行了定性的测定。如图 11(a) 所示, 随着等离子体放电的进行, ·OH 含量先增加后降低, 由于·OH 测量是通过探针针对苯二甲酸(TA)捕获·OH 形成 2-羟基对苯二甲酸(HTA), 随着反应的进行, TA 逐渐被消耗, 导致没有足够的 TA 对新产生的·OH 进行捕获, 过

量的·OH 或其他活性物质对产生的 HTA 进行分解导致·OH 含量下降^[5]。而 H₂O₂、O₃ 含量如图 11(b) 和(c)所示, 随着放电时间增长而增加, 是由于等离子体作用下 CO₂ 分解产生的活性氧原子进入水体中, 有利于 H₂O₂、O₃ 的生成。采用 TEMP 对产生的¹O₂ 进行捕获形成 TEMPO, 然后通过电子自旋共振

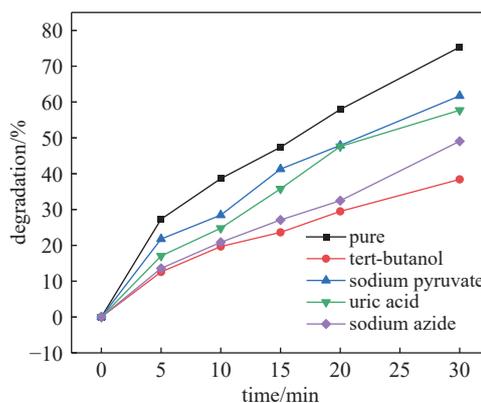


图12 不同淬灭剂对 TC 降解的影响(300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

Fig. 12 Effect of different quenching agents on the degradation of tetracycline hydrochloride (300 mL/min, CO₂:Ar=1:9)

(ESR)对其进行检测,如图11(d)可以观察到有 $^1\text{O}_2$ 产生。

2.4.4 不同淬灭剂对TC降解的影响

由于 CO_2/Ar 气液相等离子体放电体系产生了不同的活性物质,为了探究在本体系中哪一种活性物质占据主导地位,通过加入不同的自由基清除剂(叔丁醇、丙酮酸钠、尿酸、叠氮化钠)以此($\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 O_3 、 $^1\text{O}_2$)进行相关探究^[24]。如图12所示,在

等离子体处理30 min时,加入叔丁醇时,TC降解率由75.32%降低到38.41%,降低了36.91%;其次是叠氮化钠,TC降解率降低到49.07%;影响最小的是加入尿酸的情况,TC降解率仅降低到61.72%。这表明, CO_2/Ar 气液相等离子体产生的 $\cdot\text{OH}$ 为降解TC的主要活性物质。

2.4.5 可能降解途径的分析

为了确定TC降解过程中产生的降解产物进而

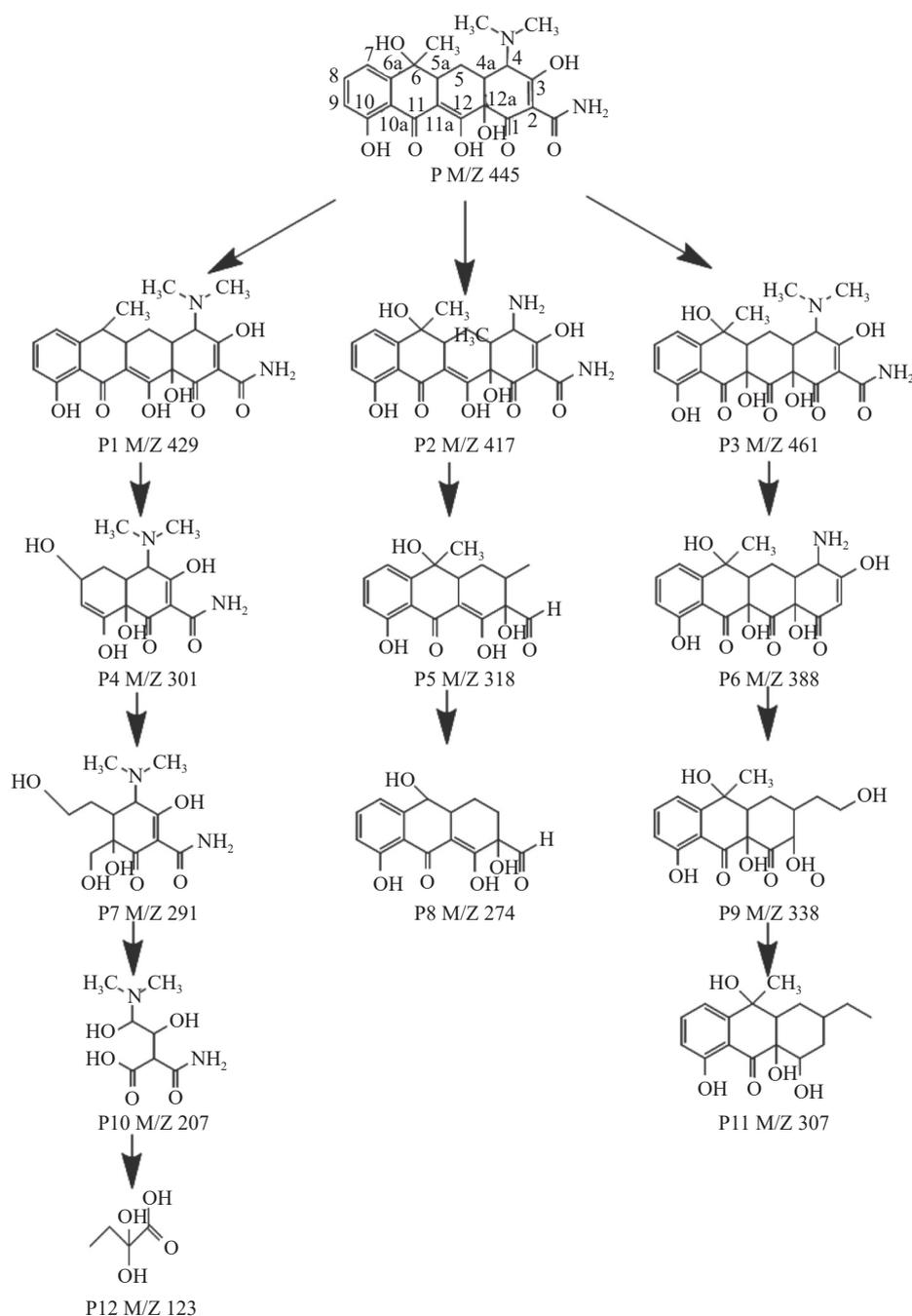


图13 TC可能降解途径的分析

Fig. 13 Analysis of possible degradation pathway of tetracycline hydrochloride

推断出其可能的降解路径,采用高效液相-质谱联用仪(LC-MS)测定等离子体处理后的 TC 水溶液,并对所得结果进行分析。根据物质的分子离子峰和碎片离子峰信息,推测各中间降解产物的结构,分别以 P1-P12 表示。在整个反应体系中,由于碳碳双键、酚基、胺基有较高的电子密度,因此这三类官能团很容易受到自由基攻击^[25],TC 可以通过脱水、脱甲基、羟基化等方式产生多种中间代谢产物。等离子体降解 TC 的三种可能降解路线如图 13 所示。

第一条可能的路线是 P($m/z=445$)发生脱水反应形成 P1($m/z=429$)^[26-27],P1 通过与等离子体产生的活性物质发生连续开环反应及 OH 的加成先后形成了中间产物 P4($m/z=301$)、P7($m/z=291$)、P10($m/z=207$)、P12($m/z=123$),Xu 等^[28]在利用 UVC 和 UVC/过硫酸盐工艺去除水中四环素的实验研究中发现与上述相似的反应机理降解路径。P12 等小分子物质继而氧化分解为 CO₂ 和 H₂O。

第二条可能的路线中首先是 P 在 C4 位置被 ¹O₂ 攻击发生脱甲基反应形成化合物 P2($m/z=417$)^[29-31],随后 P2 在 ·OH 的攻击下在 C2-C3、C3-C4 发生开环反应并脱去了胺基形成化合物 P5 ($m/z=318$),紧接着 P5 又在 ·OH 的攻击下发生脱甲基反应脱去 C4、C6 位置上的甲基形成化合物 P8 ($m/z=274$)^[32]。

第三条可能的路线为 P 中 C11a-C12 的碳碳双键较 C2-C3 碳碳双键电子密度更高,更容易受到 ·OH 攻击,因此在 C11a 以及 C12 处分别形成一个羟基和一个酮基,形成了 P3 ($m/z=461$)。Wang 等以及 Li 等在分别利用 BiOCl @ CeO₂, ZnO/CeO₂ @ HNTs 异质结构材料高效光催化降解四环素等实验研究中也见有相似报道^[33-34]。随后 P3 在电子攻击下发生脱甲基和酰胺基形成 P6 ($m/z=388$)^[35],P6 在 ·OH 攻击下发生脱氨基和开环反应形成 P9($m/z=338$),P9 在 ·OH 攻击下发生去羟基反应形成化合物 P11 ($m/z=307$)^[36],随后这些中间产物进一步被氧化产生 CO₂、H₂O 和其他无机离子。

3 结论

本文考察了 CO₂/Ar 气液相等离子体物理和化学特性,分析了 CO₂/Ar 气液相反应体系中,激发态原子、CO₂ 分子、电子、离子产生及气液通道中引发活性物质相关反应过程。如 CO₂ 分解、活性氧原

子产生、羟基生成、单线态氧、臭氧和双氧水生成,这些活性物质进入液相中,与溶液中的 TC 反应,达到降解目的。CO₂/Ar 气液相等离子体在 CO₂ 与 Ar 比例为 1:9,总气体流量为 300 mL/min 条件下降解了 75.32%,实现了利用温室气体 CO₂ 来降解液相污染物 TC,为后续 CO₂ 利用、水污染处理提供了一个新的思路。

分析了不同参数条件下,CO₂/Ar 气液相等离子体降解 TC 的降解率。气体流量 300 mL/min,TC 降解率随着 CO₂ 分解率增加而增加,这与 CO₂ 分解、O 原子、·OH 等活性物质的生成有关。考察了不同初始浓度 TC 和不同气体流量,气液相等离子体对 TC 降解的影响。分析不同初始 pH 条件下对 TC 降解的影响时,碱性条件下降解效果最好,其主要原因是由于,碱性条件下 TC 不稳定失去质子形成 TCH⁻与 TC²⁻,使之更易被等离子体产生的活性物质降解;同时臭氧在碱性条件下也会被分解产生 ·OH,使得 TC 降解增加。

研究和分析了 CO₂/Ar 气液相等离子体产生液相活性物质(如短寿命活性物质 ·OH、¹O₂、长寿命物质 H₂O₂、O₃ 等)的生成规律。对 ·OH、H₂O₂、O₃ 进行了定量分析,对 ¹O₂ 进行了定性分析。通过加入不同淬灭剂的方式,研究了不同活性物质在降解 TC 中的作用,研究发现 ·OH、¹O₂ 为主的活性物质对 TC 降解影响较大,而臭氧、过氧化氢对其影响相对较小。最终推测了可能的降解途径。

参 考 文 献

- [1] Dong Q, Cheng Z, Yuan Z, et al. Sewerage surveillance tracking characteristics of human antibiotic emission in sewage[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 364
- [2] Bongers W, Bouwmeester H, Wolf B, et al. Plasma-driven dissociation of CO₂ for fuel synthesis[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2017, 14(6)
- [3] Rumbach P, Xu R, Go D B. Electrochemical production of oxalate and formate from CO₂ by solvated electrons produced using an atmospheric-pressure plasma[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(10): F1157-F61
- [4] Wang L, Yi Y, Guo H, et al. Atmospheric pressure and room temperature synthesis of methanol through plasma-catalytic hydrogenation of CO₂[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 8(1): 90-100
- [5] Shen J, Zhang H, Xu Z, et al. Preferential production of

- reactive species and bactericidal efficacy of gas-liquid plasma discharge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 402–12
- [6] Song W, Zhang Y, Yu J, et al. Rapid removal of polyacrylamide from wastewater by plasma in the gas-liquid interface[J]. *J Environ Sci (China)*, 2019, 83: 1–7
- [7] Yi K, Liu D, Chen X, et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of two-dimensional materials for applications[J]. *Acc Chem Res*, 2021, 54(4): 1011–22
- [8] Scholtz V, Pazlarova J, Souskova H, et al. Nonthermal plasma--A tool for decontamination and disinfection[J]. *Biotechnol Adv*, 2015, 33(6 Pt 2): 1108–19
- [9] Fan J, Wu H, Liu R, et al. Review on the treatment of organic wastewater by discharge plasma combined with oxidants and catalysts[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 28(3)
- [10] Wang X, Mei J, Luo J, et al. Process intensification of Tetrabromobisphenol S removal with a bubble-film hybrid plasma reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427
- [11] Ramakers M, Michielsen I, Aerts R, et al. Effect of argon or helium on the CO₂ conversion in a dielectric barrier discharge[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2015, 12(8): 755–63
- [12] Xu S, Whitehead J C, Martin P A. CO₂ conversion in a non-thermal, barium titanate packed bed plasma reactor: The effect of dilution by Ar and N₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 764–73
- [13] Mei D, Tu X. Atmospheric pressure non-thermal plasma activation of CO₂ in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor[J]. *Chemphyschem*, 2017, 18(22): 3253–9
- [14] Liu X, Lv P, Yao G, et al. Microwave-assisted synthesis of selective degradation photocatalyst by surface molecular imprinting method for the degradation of tetracycline onto ClTiO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 217(217)
- [15] Huang W J, Deng, L, Jiang S, et al. High-pressure pulse discharge plasma treatment of drilling fluid wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(06): 57–60 (黄文章, 邓磊, 蒋姝, 等. 高压脉冲放电等离子体处理钻井液废水[J]. *工业水处理*, 2018, 38(06): 57–60(in chinese))
- [16] Wang Q, Li P, Zhang Z, et al. Kinetics and mechanism insights into the photodegradation of tetracycline hydrochloride and ofloxacin mixed antibiotics with the flower-like BiOCl/TiO₂ heterojunction[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2019, 378: 114–24
- [17] Zhang X, Wang F, Wang C, et al. Photocatalysis activation of peroxodisulfate over the supported Fe₃O₄ catalyst derived from MIL-88A(Fe) for efficient tetracycline hydrochloride degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426
- [18] Peleg M. The chemistry of ozone in the treatment of water[J]. *Water Research*, 1976, 10(5): 361–365
- [19] Wang X C, Zhang T H, Sun Y, et al. Numerical study on discharge characteristics and plasma chemistry in atmospheric CO₂ discharges driven by pulsed voltages[J]. *Physics of Plasmas*, 2022, 29(2): 023505
- [20] Kozák T, Bogaerts A. Evaluation of the energy efficiency of CO₂ conversion in microwave discharges using a reaction kinetics model[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2014, 24(1): 015024
- [21] Snoeckx R, Bogaerts A. Plasma technology—a novel solution for CO₂ conversion?[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(19): 5805–5863
- [22] Takamatsu T, Uehara K, Sasaki Y, et al. Investigation of reactive species using various gas plasmas[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(75): 39901–5
- [23] Liu D X, Bruggeman P, Iza F, et al. Global model of low-temperature atmospheric-pressure He+ H₂O plasmas[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2010, 19(2): 025018
- [24] Rothwell J G, Alam D, Carter D A, et al. The antimicrobial efficacy of plasma-activated water against *Listeria* and *E. coli* is modulated by reactor design and water composition[J]. *J Appl Microbiol*, 2022, 132(4): 2490–500
- [25] Wang J, Zhi D, Zhou H, et al. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₍₄₎O₍₇₎ anode[J]. *Water Res*, 2018, 137: 324–34
- [26] Zhang X W, Wang F, Wang C C, et al. Photocatalysis activation of peroxodisulfate over the supported Fe₃O₄ catalyst derived from MIL-88A (Fe) for efficient tetracycline hydrochloride degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131927
- [27] Li H, Sun S, Ji H, et al. Enhanced activation of molecular oxygen and degradation of tetracycline over Cu-S4 atomic clusters[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 272: 118966
- [28] Xu M, Deng J, Cai A, et al. Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123320

- [29] Guo D, Liu Y, Ji H, et al. Silicate-enhanced heterogeneous flow-through electro-Fenton system using iron oxides under nanoconfinement[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 4045–4053
- [30] Chen Y, Yin R, Zeng L, et al. Insight into the effects of hydroxyl groups on the rates and pathways of tetracycline antibiotics degradation in the carbon black activated peroxydisulfate oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125256
- [31] Kubiak A, Bielan Z, Kubacka M, et al. Microwave-assisted synthesis of a TiO₂-CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 520: 146344.(417)
- [32] Hu Y, Chen D, Zhang R, et al. Singlet oxygen-dominated activation of peroxymonosulfate by passion fruit shell derived biochar for catalytic degradation of tetracycline through a non-radical oxidation pathway[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126495
- [33] Wang H, Liao B, Lu T, et al. Enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline by a novel hollow BiOCl@CeO₂ heterostructured microspheres: Structural characterization and reaction mechanism[J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 385: 121552
- [34] Ye Z, Li J, Zhou M, et al. Well-dispersed nebula-like ZnO/CeO₂@ HNTs heterostructure for efficient photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 917–933
- [35] Li S, Wang C, Liu Y, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic by a novel Bi₂Sn₂O₇/Bi₂MoO₆ S-scheme heterojunction: performance, mechanism insight and toxicity assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132519
- [36] Li S, Wang C, Liu Y, et al. Photocatalytic degradation of antibiotics using a novel Ag/Ag₂S/Bi₂MoO₆ plasmonic pn-heterojunction photocatalyst: Mineralization activity, degradation pathways and boosted charge separation mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128991