

CO₂/Ar水膜式介质阻挡放电等离子体降解卡马西平机理研究

徐广辉^{1,2}, 李东傲^{3,4}, 张世文¹, 沈洁^{3*}

¹安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

²合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室), 安徽 合肥

³中国科学院合肥物质科学研究院等离子体物理研究所, 安徽 合肥

⁴安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥

收稿日期: 2025年3月5日; 录用日期: 2025年3月30日; 发布日期: 2025年4月14日

摘要

近年来, 卡马西平因其高额的使用量, 在自然水体中的检出率逐渐增加, 寻找新的高效清洁的方法对其进行治理也成为了一项新的挑战。本研究采用同轴双介质阻挡放电反应器, 以CO₂和氩气为放电气体, 对以水膜形式流过放电区域的卡马西平溶液进行有效降解。重点研究了不同比例CO₂/Ar气氛等离子体放电对CO₂转化率的影响、不同放电参数对卡马西平降解率的影响、活性物质的产生和卡马西平的降解机理。结果表明, 当CO₂/Ar = 1/9, 总气体流量为300 mL/min时, CO₂的转化率(16.84%)和卡马西平的降解率(87.58%)均达到了最高。同时随着气体中CO₂/Ar比例的减小, ·OH、O₃和H₂O₂等活性物质的含量也有了一定程度的提高, 这主要与放电过程中促进CO₂的碰撞和解离, 产生活性氧原子, 并通过传质等在液相中发生一系列化学反应, 形成液相活性物质相关。最后通过液相色谱-质谱联用仪对卡马西平的降解中间产物进行检测, 从而分析出卡马西平可能的降解路径。本研究为等离子体降解水体中有机污染物、CO₂的转化再利用提供了一种新的思路。

关键词

DBD等离子体, CO₂转化, 卡马西平, 活性物质, 废水处理

Mechanism Study of Carbamazepine Degradation by CO₂/Ar Water Film DBD Plasma

Guanghui Xu^{1,2}, Dongao Li^{3,4}, Shiwen Zhang¹, Jie Shen^{3*}

¹School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center (Anhui Energy Laboratory), Hefei Anhui

³Institute of Plasma Physics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei Anhui

*通讯作者。

文章引用: 徐广辉, 李东傲, 张世文, 沈洁. CO₂/Ar 水膜式介质阻挡放电等离子体降解卡马西平机理研究[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(4): 450-464. DOI: 10.12677/aep.2025.154052

⁴Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei Anhui

Received: Mar. 5th, 2025; accepted: Mar. 30th, 2025; published: Apr. 14th, 2025

Abstract

In recent years, the detection rate of carbamazepine in natural water bodies has gradually increased due to its high usage, and it has become a new challenge to find a new efficient and clean method to treat carbamazepine. In this study, the carbamazepine solution flowing through the discharge area in the form of water film was effectively degraded by using CO₂ and argon as discharge gases in a coaxial double-dielectric barrier discharge reactor. The effect of different ratio of CO₂/Ar atmosphere plasma discharge on CO₂ conversion, the effect of different discharge parameters on carbamazepine degradation rate, the production of active substances and the degradation mechanism of carbamazepine were studied. The results showed that when CO₂/Ar = 1/9 and the total gas flow rate was 300 mL/min, the CO₂ conversion rate (16.84%) and carbamazepine degradation rate (87.58%) reached the highest. At the same time, with the decrease of the CO₂/Ar ratio in the gas, the content of active substances such as ·OH, O₃ and H₂O₂ also increases to a certain extent, which is mainly related to the promotion of the collision and dissociation of CO₂ during the discharge process, the generation of reactive oxygen atoms, and the formation of liquid phase active substances through a series of chemical reactions such as mass transfer. Finally, the degradation intermediates of carbamazepine were detected by liquid chromatography-mass spectrometry, and the possible degradation path of carbamazepine was analyzed. This study provides a new idea for the plasma degradation of organic pollutants in water and the conversion and reuse of CO₂.

Keywords

DBD Plasma, CO₂ Conversion, Carbamazepine, Reactive Species, Wastewater Treatment

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

卡马西平(carbamazepine, CBZ), 别名为 5H-二苯并[b,f]氮杂卓-5-甲酰胺, 作为药物和个人护理品中的典型药物之一, 主要用于治疗癫痫病、抗外周神经痛(包括三叉神经痛、舌咽神经痛和多发性硬化等)、躁狂抑郁症和抗心律失常等[1], 因其治疗效果较为明显, 逐渐成为治疗癫痫的首要选择药物。然而卡马西平并不能完全被人体所吸收, 其中一部分会通过排泄物、生活污水和医药废水等方式进入污水处理厂, 最终被排放到自然水体中。巢铸等[2]通过在我国黄河、淮河和长江等七个流域采集样本, 通过分析确定了卡马西平在我国地表水中的总检出率高达 91.42%。另外, 卡马西平由于半衰期长等特点, 污水处理厂的传统处理技术难以对其实现较高的去除率。因此, 寻找一种新的高效的处理技术对水体中的卡马西平进行治理逐渐成为关注的焦点。

当人类社会进入工业化发展阶段后, 化石燃料的燃烧排放了大量的二氧化碳, 人为的二氧化碳排放量超过自然碳循环的量, 自然环境中的碳循环平衡遭到破坏, 严重影响了人类的生存环境, 研究者们对如何降低 CO₂ 排放量提出了几种策略, 包括捕集与封存、物理利用、更高效的化石能源的利用、发展可再生能源、转化利用等, 而等离子体技术具有快速启停、活化能力强、选择性高、副产物少等优点, 在

CO₂ 转化利用领域表现出卓越的潜力[3]。

目前,去除水体中难降解有机污染物的高级氧化技术包括臭氧氧化、光催化氧化和芬顿法等。然而,上述处理方式或多或少具有一定的局限性。例如,单纯的臭氧氧化法的臭氧利用率和羟基产率较低,难以将有机污染物完全降解[4];光催化氧化法存在处理时间较长,光利用率较低等问题[5];芬顿法易受 pH 的影响,且在反应中产生的铁离子难以回收从而导致二次污染等问题。低温等离子体作为近些年来具有较好发展前景的高级氧化技术之一,主要是通过利用在放电过程中产生各种长短寿命活性物质和激发态原子等物理化学反应达到水体中有机污染物降解的目的。如何提高反应中活性物质的生成含量和活性物质在气液相中的传质效率是处理水体中有机污染物的关键问题。因此,一部分研究人员通过加入不同的含氧气体或含氧混合气体等可能会增加·OH 等活性物质的产生,从而提高有机污染物的降解率和能量效率。Aggelopoulos 等[6]分别使用 O₂、空气和 N₂ 作为放电气体对恩诺沙星进行降解,结果表明, O₂-DBD 系统的降解率最高,空气-DBD 系统次之,可能是因为含 O₂ 的气体在放电过程中会产生·OH、O₃ 和其它基于 O 的活性物质等,而 O₃ 和 O 等活性物质后续也有可能促进液相中·OH 的产生,从而提高污染物的降解率。此外,一部分研究人员也通过在等离子体放电装置中加入催化剂来提高降解污染物时的降解率和能量效率。Shang 等[7]使用脉冲放电等离子体协同过硫酸盐催化剂体系对对硝基苯酚进行降解,结果显示, PDP-PDS 体系在放电过程中能够产生更多的·OH、O₃ 和 H₂O₂ 等活性物质,提高对硝基苯酚的降解率。低温等离子体放电装置还可以通过调整放电参数、优化放电结构等方式提高装置内活性物质的生成效率和气-液相之间的传质效率,从而提高目标污染物的降解率[8] [9]。

在本研究中,以 CO₂/Ar 为放电气体,对水体中的 CBZ 进行降解。对在不同气体比例和气体流量下的 CO₂ 的转化率进行分析;分析不同放电参数对 CBZ 降解率的影响;然后对各种活性物质(·OH、H₂O₂ 和 O₃)的含量进行检测,分析在最佳气体流量下,不同的 CO₂/Ar 气体比例对活性物质的含量的影响;最后通过对 CBZ 的降解产物进行检测,对 CBZ 的降解路径和降解机理进行推测和分析。本研究使用水膜式 DBD 处理装置增加等离子体与污染物溶液的接触,促进气液传质,尝试通过对 CO₂ 进行放电分解产生活性氧原子,活性氧原子通过扩散等引发液相中的后续反应,提高·OH、O₃ 和 H₂O₂ 等活性物质的含量,从而达到对水体中的 CBZ 进行降解的目的,为 CO₂ 的利用和水体中新污染物的处理提供新的解决思路。

2. 实验装置与方法

2.1. 实验材料

卡马西平(C₁₅H₁₂N₂O, AR)购于上海麦克林生化科技有限公司,氢氧化钠(AR)、靛蓝二磺酸钠(AR)、硫酸钛(AR)、磷酸(AR)和对苯二甲酸(AR)等购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,盐酸(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 实验装置

图 1 为水膜式介质阻挡放电等离子体放电装置的示意图,其中放电装置主要由高压交流电源(CTP-2000 K, 南京苏曼)、同轴双石英玻璃管、不锈钢管内电极和铜箔外电极组成,石英玻璃管壁厚为 1.5 mm。外石英玻璃管和铜箔外电极接触,外径为 35 mm;内石英玻璃管和不锈钢内电极(外径为 19 mm)接触,外径为 22 mm;不锈钢内电极与外径为 12 mm 的塑料管相连接,溶液通过蠕动泵(转速为 80 rpm/min)从装置底部沿空心内电极里面的塑料管向上流动,从内电极上部的开孔处流出,然后沿着内石英玻璃管的外部形成一层薄薄的水膜向下流动,CO₂/Ar 的混合气体从装置上部进入放电区域,经高压电源激发后产生等离子体,使等离子体和水膜溶液在放电间隙充分接触,有利于液相中活性物质的生成。最后经放电区(放电区域长度约为 260 mm)处理过的溶液通过装置下部的出水口流出,并通过冰浴对处理过的溶液进行

冷却。

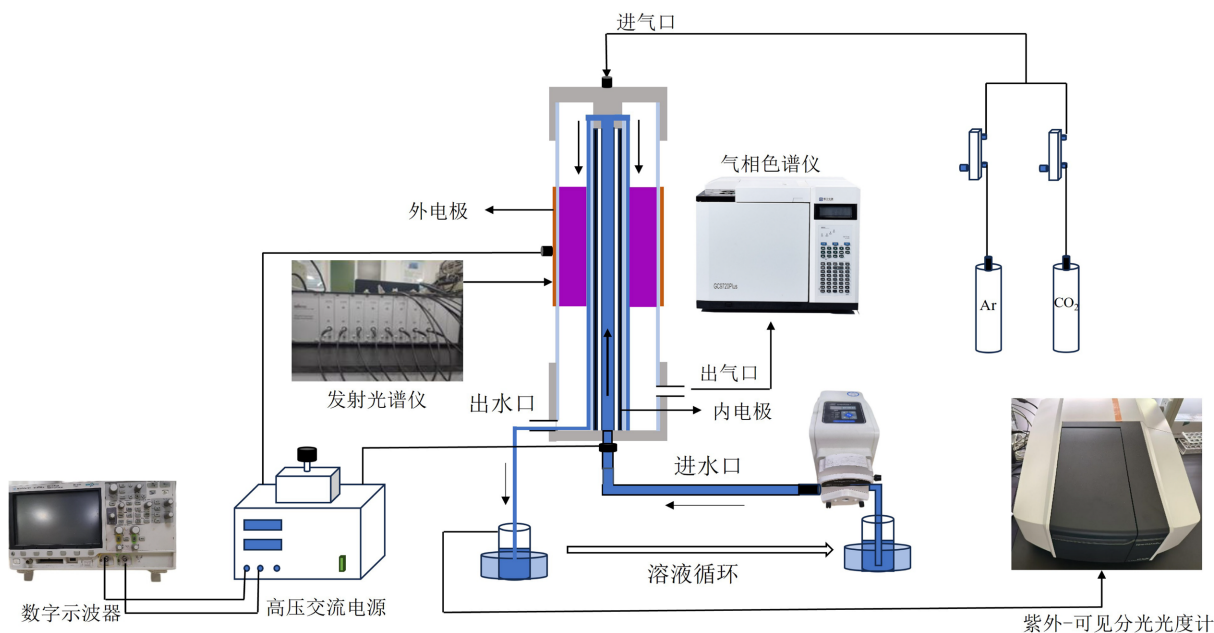


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus

图 1. 实验装置示意图

2.3. 实验方法

在本实验中,使用气体流量控制器对 CO_2 (纯度为 99.999%) 和 Ar (纯度为 99.999%) 的流量进行控制。然后使用气相色谱仪(福立, GC9720PLUS)对放电前后 CO_2 的体积分数(铝箔气体采样袋采集)进行检测,并通过下列式(1)计算出 CO_2 的转化率。采用发射光谱仪(AvaSpec 多通道光谱仪)对放电区域的 CO_2/Ar 的放电形态及放电后产生的激发态粒子进行检测。

在实验过程中,通过加热搅拌配制溶液浓度为 50 mg/L 的卡马西平母溶液,根据使用需求对 CBZ 母溶液进行稀释。在实验中处理 300 mL 的 CBZ 溶液,溶液全部通过放电区域为一次循环,总计对溶液进行十次循环处理(放电时间总共约为 30 min),每一次循环采集的样品使用紫外-可见分光光度计(SHIMADZU, UV-2700i)在 285 nm 下检测吸光度,并通过下列式(2)和(3)对 CBZ 的降解率和能量效率进行计算。通过对苯二甲酸法[10]、钛盐比色法[11]和靛蓝二磺酸钠法[12]对溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 和 O_3 的含量进行检测。

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_t}{\eta_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 η_0 和 η_t 分别为放电前后 CO_2 的体积分数,单位为 ppm; η 为 CO_2 的转化率。

$$\varphi = \frac{\varphi_0 - \varphi_t}{\varphi_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 φ_0 和 φ_t 分别为溶液初始浓度和第 t 次循环下的溶液浓度,单位为 mg/L; φ 为卡马西平降解率。

$$Y = \frac{C_0 V \varphi}{P t} \quad (3)$$

式中 Y 为能量效率,单位为 $\text{mg/kW}\cdot\text{h}$; C_0 为卡马西平初始浓度,单位为 mg/L; P 为放电功率,单位为

kW; t 为放电时间, 单位为 h; φ 为卡马西平降解率, 单位为%, V 为溶液体积, 单位为 L。

3. 结果和讨论

3.1. DBD 放电特性分析

图 2(a)和图 2(b)分别为 CO_2/Ar 水膜式 DBD 等离子体放电时的电压 - 电流波形图和 Lissajous 图形。在等离子体放电过程中, 放电装置中的电压和电流都呈现出周期性的变化, 随着放电电压的逐渐增加, 当达到击穿电压时, 会在气液相界面产生放电现象, 在这一过程中也会伴随着周期性的电流的产生。在放电过程中, 峰值电压约为 18 kV, 峰值电流约为 1 A, 通过 Lissajous 图形计算放电功率约为 96 W。

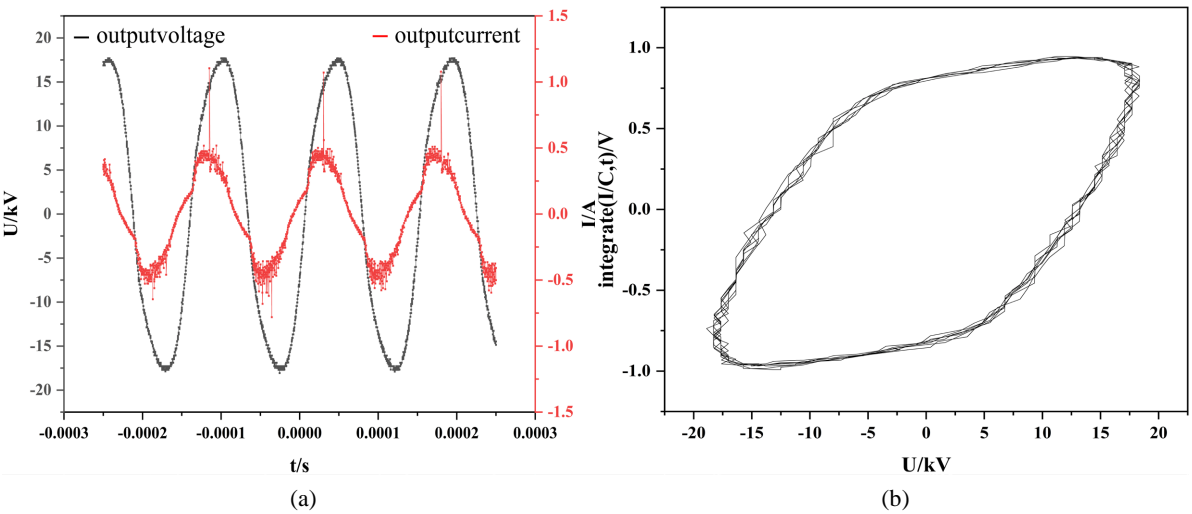


Figure 2. (a) Current-voltage waveform diagram; (b). Lissajous graphics

图 2. (a) 电流 - 电压波形图; (b) Lissajous 图形

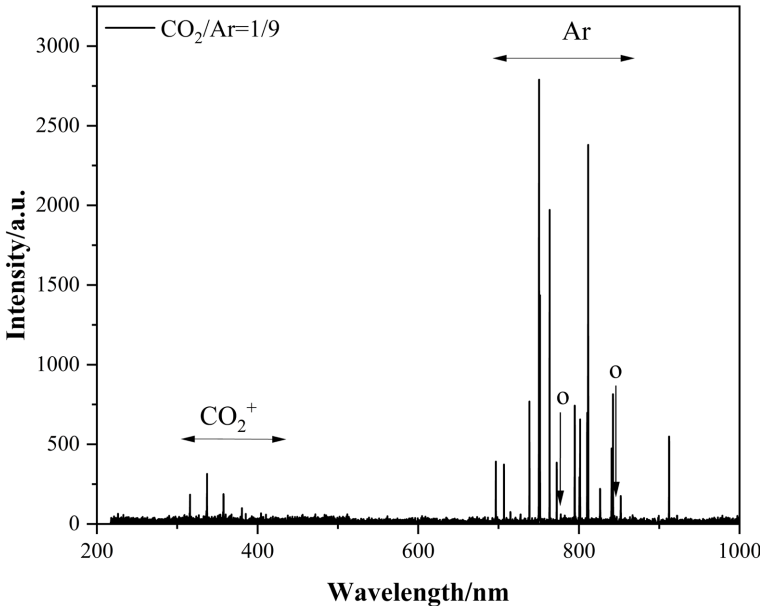


Figure 3. Emission spectrum of CO_2/Ar DBD discharge

图 3. CO_2/Ar DBD 放电发射光谱图

使用发射光谱仪对等离子体放电过程中产生的激发态物质和离子等进行测量, 结果如图 3 所示。光谱图的谱线主要是由 CO_2^+ (337, 351.1, 367.4, 385.2, 404.7, 410.9 nm), Ar (696.5, 706.7, 738.4, 750.4, 751.5, 763.5, 772.4, 826.5 nm) 和活性氧原子 (777.6 nm, 844.6 nm) 组成 [13] [14]。

3.2. 不同 CO_2/Ar 气体比例和总气体流量对 CO_2 转化率的影响

使用气相色谱仪对放电前后的 CO_2 的体积分数进行检测, 分析 CO_2/Ar 气体比例和总气体流量对 CO_2 的转化率的影响, 如图 4(a) 和图 4(b) 所示。结果表明当总气体流量为 300 mL/min, $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/9$ 时, CO_2 的转化率最高, 为 16.84%。当气体流量为 300 mL/min 时, 随着放电气体中 CO_2/Ar 比例的减小, CO_2 的转化率逐渐增加, 这可能归功于 Ar 具有较高的激发电离能级, 在相同的放电功率下, 在 CO_2 中加入 Ar, 能够在单位长度上产生更多的电子 [15], 降低放电气体的击穿电压, 促使更多的能量用于 CO_2 分解 [16]。当 $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/9$ 时, 随着气体流量的增加, CO_2 的转化率呈现先上升后下降的趋势, 在气体流量为 300 mL/min 时转化率达到最大, 这可能是因为随着气体流量达到 300 mL/min 之前, 随着气体流量的增加, 单位时间内进入到反应装置中的 CO_2 分子也随之增多, 在相同的放电功率下能够碰撞解离更多的 CO_2 分子, 从而提高 CO_2 的转化率。当气体流量超过 300 mL/min 后, 气体流量的增加减少了 CO_2 分子在装置内的停留时间, CO_2 分子与反应装置内的高能电子的碰撞概率降低, 导致 CO_2 的转化率的降低 [17]。

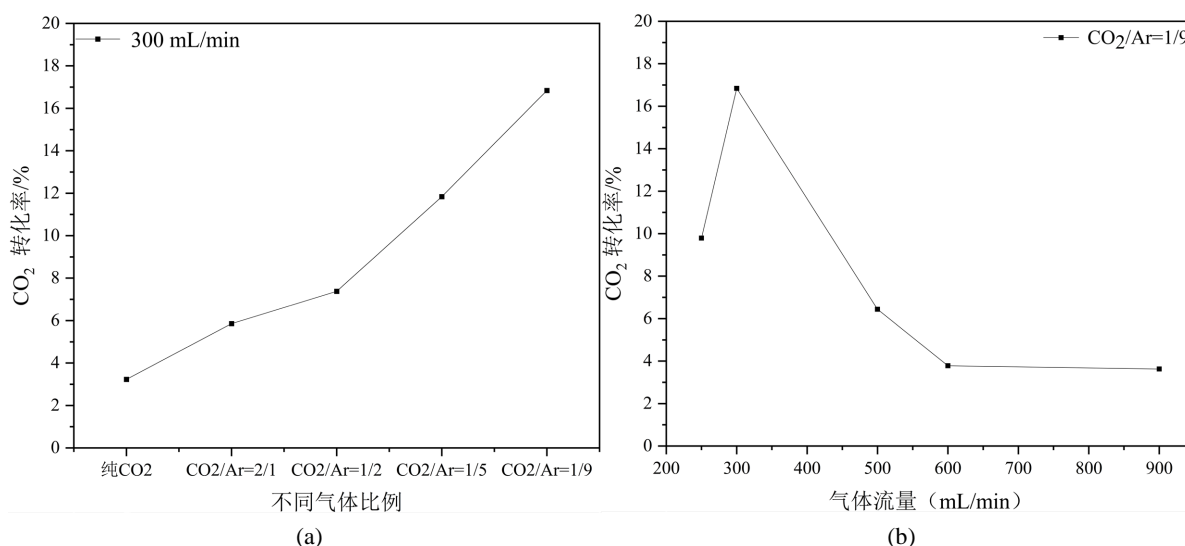


Figure 4. (a) Effect of different gas ratio on CO_2 conversion; (b) Effects of different gas flows on CO_2 conversion

图 4. (a) 不同气体比例对 CO_2 转化率影响; (b) 不同气体流量对 CO_2 转化率影响

3.3. 不同影响因素对 CBZ 降解率的影响

3.3.1. 不同 CO_2/Ar 气体比例对 CBZ 降解率的影响

由上述结果可知, 不同的 CO_2/Ar 气体比例对 CO_2 的转化率有一定的影响。基于此考察了不同的 CO_2/Ar 气体比例对 CBZ 的降解率的影响。在溶液初始浓度为 20 mg/L, 溶液体积为 300 mL, 气体流量为 300 mL/min, 放电功率为 96 W 的情况下, 不同气体比例对 CBZ 降解率的影响如图 5 所示。可以发现随着在放电气体中 Ar 的比例的增加, CBZ 的降解率呈现出增加的趋势。当 $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/9$ 时, CBZ 溶液经过 10 次放电循环处理后, 最大降解率为 87.58%。然而当使用纯 CO_2 为放电气体时, CBZ 的降解率最小, 为 69.32%。通过之前气体比例对 CO_2 的转化率的分析, 这可能是因为随着 CO_2 转化率的提高, 在

CO₂转化过程中,放电体系能够产生更多的活性氧原子,这些活性氧原子通过和溶液中的H₂O和O₂等反应,提高体系内的·OH、O₃等活性物质的含量。这些活性物质能够和更多的CBZ进行接触,促进溶液中的CBZ进行降解,从而提高CBZ的降解率[18][19]。

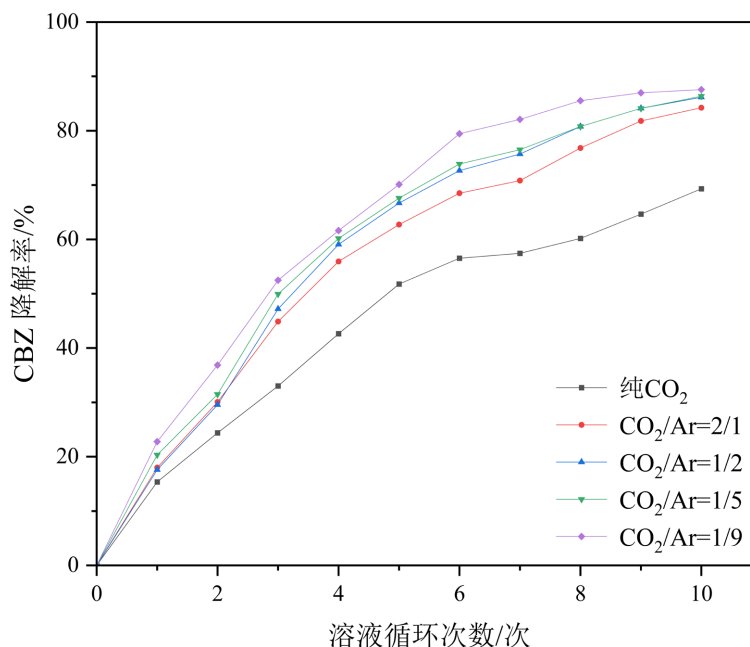


Figure 5. Effect of different CO₂/Ar gas ratio on CBZ degradation rate
图 5. 不同 CO₂/Ar 气体比例对 CBZ 降解率的影响

3.3.2. 气体流量对 CBZ 降解率的影响

在放电功率为 96 W, CO₂/Ar = 1/9, 溶液初始浓度为 20 mg/L, 溶液体积为 300 mL 的情况下, 分析不同的气体流量对 CBZ 降解率的影响, 结果如图 6 所示。随着气体流量从 250 mL/min 增加到 900 mL/min, CBZ 的降解率也呈现出先增加后降低的趋势, 并且降解率在 300 mL/min 时达到最大, 为 87.58%。这一结果与上述图 4(b)中气体流量对 CO₂ 的转化率的趋势保持一致。当气体流量低于 300 mL/min 时, 随着气体流量从 250 mL/min 增加 300 mL/min, 在相同的放电功率条件下, 放电产生的高能电子能够对更多的 CO₂ 分子进行碰撞解离, 促进更多的·OH、O₃ 等活性物质的产生, 从而提高 CBZ 的降解率。当气体流量超过 300 mL/min 时, 一方面, 随着气体流量的增加, 放电气体在装置内的停留时间逐渐缩短, 高能电子和 CO₂ 碰撞的几率降低, CO₂ 在放电区域内得不到足够的能量和时间进行解离就离开了放电区域, 导致在溶液中和 CBZ 进行反应的活性物质的含量减少。另一方面, 随着气体流量的增加, 也有可能促进内石英玻璃管外壁上的水膜向下流动的速度加快, 降低了 CBZ 溶液在放电区域的停留时间, 减少了活性物质和 CBZ 反应的时间, 并且大的气体流量还有可能会对水膜产生扰动作用, 影响放电的稳定性, 从而导致 CBZ 降解率的降低[20]。

3.3.3. 溶液初始浓度对 CBZ 降解率的影响

在放电功率为 96 W, 气体流量为 300 mL/min, CO₂/Ar = 1/9, 溶液体积为 300 mL 的情况下, 分析不同的溶液初始浓度对 CBZ 降解率的影响, 结果如图 7 所示。当 CBZ 溶液初始浓度为 20 mg/L 时, 经过十次的放电循环处理后, 降解率达到最高, 为 87.58%, 而在初始浓度为 50 mg/L 时最低, 为 70.9%。出现这种结果的可能原因为, 在相同的放电条件下, 在整个水膜式等离子体放电过程中, 一定时间内装置

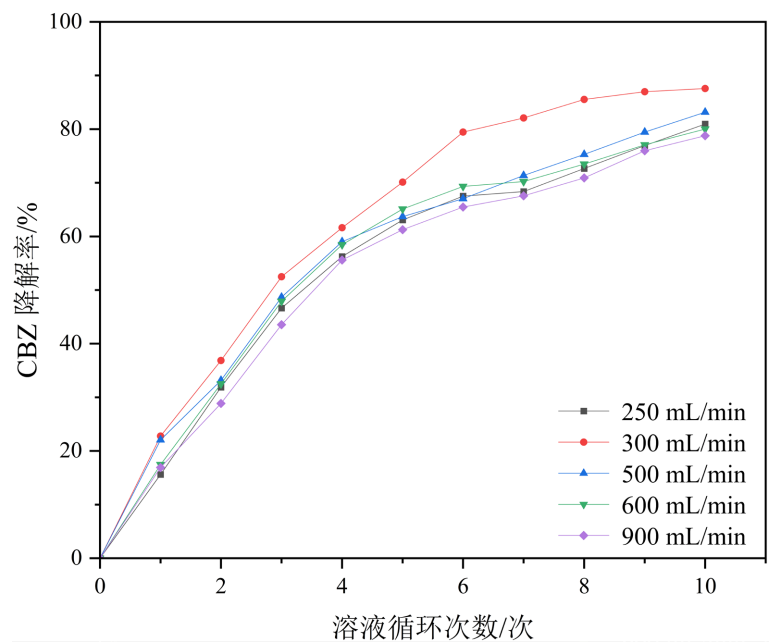


Figure 6. Effect of gas flow on the degradation rate of CBZ
图 6. 气体流量对 CBZ 降解率的影响

内产生的高能电子和活性物质的含量是一定的[21], 当 CBZ 初始浓度超过 20 mg/L 时, 单位体积的 CBZ 溶液能够利用的活性物质含量降低, 而且在 CBZ 降解过程中产生的中间产物也会和 CBZ 竞争放电产生的活性物质[19], 导致 CBZ 能够利用的活性物质的含量进一步减少, 从而导致高浓度 CBZ 的降解率降低。

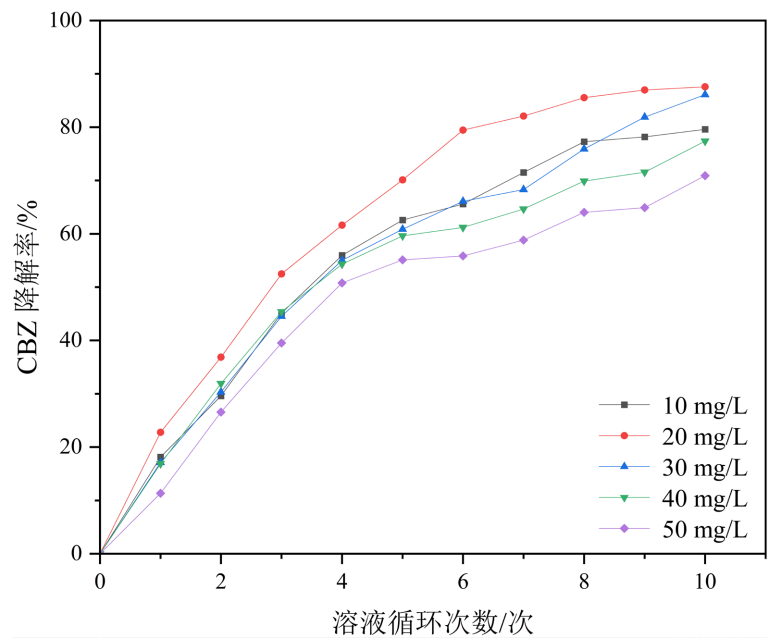


Figure 7. Effect of initial concentration of solution on the degradation rate of CBZ
图 7. 溶液初始浓度对 CBZ 降解率的影响

3.3.4. 初始 pH 对 CBZ 降解率的影响

在放电功率为 96 W, 气体流量为 300 mL/min, $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/9$, 溶液体积为 300 mL, 溶液浓度为 20

mg/L 的情况下, 分析不同的初始 pH (使用 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L HCl 对溶液 pH 进行调整)对 CBZ 降解率的影响, 结果如图 8 所示。随着溶液初始 pH 的增大, CBZ 的降解率呈现出先升高后降低的趋势, 在 pH=6.8 (溶液最初的 pH, 没有经过 NaOH 和 HCl 的调整)的情况下降解率最高, 为 87.58%; pH=9 和 pH=4.5 次之, 分别为 86.52% 和 81.4%; 而在溶液 pH=11 时降解率最低, 为 69.76%。和碱性情况下比起来, 在溶液 pH 处于弱酸性和接近中性的情况下 CBZ 的降解效果较好一些。这可能是因为酸性条件下有利于产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和抑制 H_2O_2 的分解[22], 并且在酸性条件下的 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力要比在碱性条件下更强一些。而在碱性条件下时, 一方面 $\cdot\text{OH}$ 会和溶液中的氢氧根离子反应生成氧化性较低的 $\cdot\text{O}^-$ 等活性物质[23]; 而在另一方面, 一部分 CO_2 溶于水, 在碱性条件下会以 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂 CO_3^{2-} 的形式存在[24], 可以与产生的 $\cdot\text{OH}$ 反应, 降低反应体系中的 $\cdot\text{OH}$ 的含量, 从而导致 CBZ 降解率的下降。而当溶液 pH=11 时, CBZ 的降解率更低, 可能是因为在较高的 pH 下 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力较弱, 寿命较短导致的[25]。

通过上述不同放电参数对 CBZ 降解率的影响, 确定了最佳的 CBZ 降解条件, 并且通过式(3)对 CO_2/Ar 水膜式等离子体降解 CBZ 的能量效率进行了计算。当气体流量为 300 mL/min 时, 在气体为纯 CO_2 的情况下, CBZ 的能量效率为 64.725 mg/kW·h; 当气体为 $\text{CO}_2/\text{Ar}=1/9$ 时, CBZ 的能量效率提高到了 109.475 mg/kW·h。结果表明, Ar 的加入不仅可以提高 CO_2 的转化率, 还能提高 CBZ 降解的能量效率。

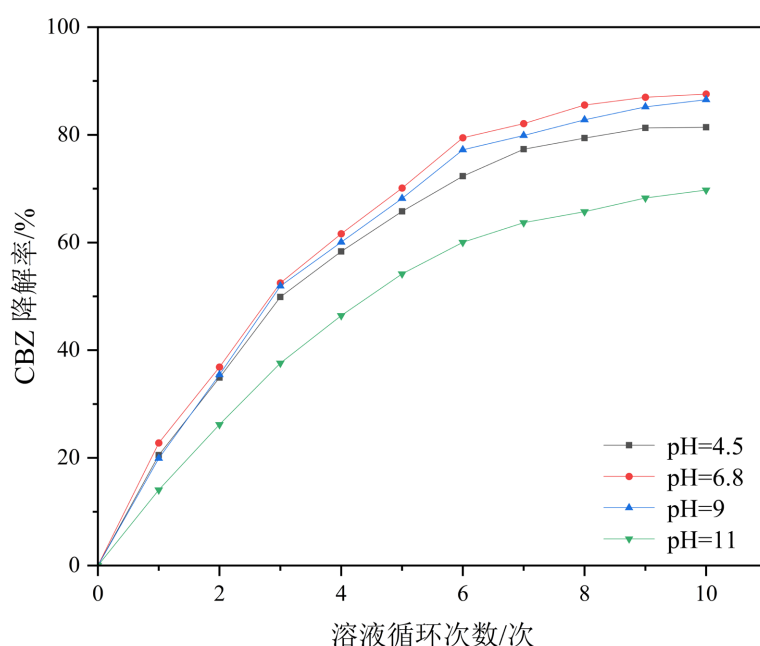


Figure 8. Effect of initial pH on the degradation rate of CBZ
图 8. 初始 pH 对 CBZ 降解率的影响

3.4. 水膜式介质阻挡放电等离子体反应机制研究

3.4.1. 放电过程中 pH 和电导率的变化

在 CO_2/Ar 水膜式 DBD 等离子体放电降解 CBZ 的过程中, 使用 pH 计和电导率仪对每次循环处理后的溶液的 pH 和电导率进行测量, 分析在整个放电过程中 CBZ 溶液的 pH 和电导率的变化趋势, 结果如图 9 所示。在 CBZ 溶液经过十次放电循环处理的过程中, 溶液中的电导率呈现出缓慢增加的趋势, 而溶液 pH 则表现出先急剧下降后缓慢降低的趋势, 最后稳定在 2.8 左右。溶液中的电导率缓慢增加的原因可能是在 CBZ 降解的过程中产生的中间产物以及因为 CO_2 的使用, 在等离子体放电过程中产生了 CO_3^{2-} 。

和 HCO_3^- 等无机盐离子, 导致溶液中离子浓度的升高[18]。而 CBZ 溶液在降解过程中 pH 的下降可能是因为 CBZ 在降解过程中产生了部分酸性物质, 并且有一部分 CO_2 溶于水形成了碳酸, 随着放电时间的逐渐加长, 酸性物质被降解, CBZ 溶液在碳酸缓冲溶液的作用下 pH 变化较慢, 最后稳定在 2.8 左右。

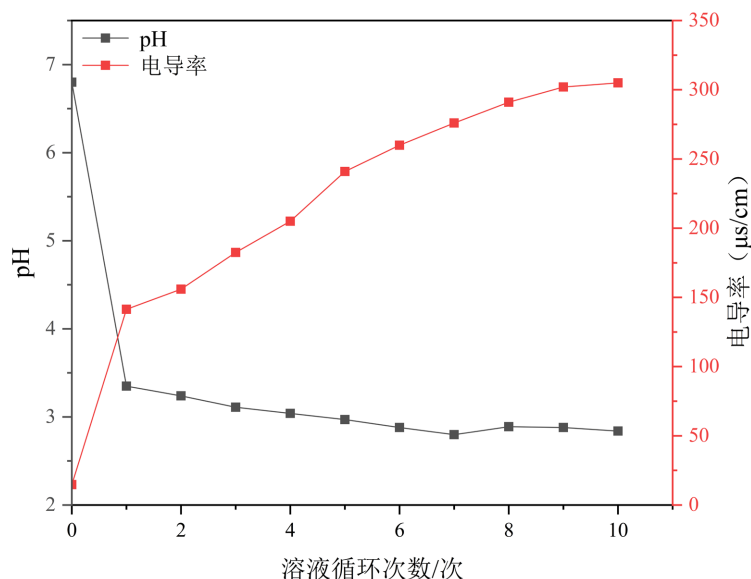


Figure 9. Change of pH and conductivity of solution during discharge

图 9. 放电过程中溶液 pH 和电导率的变化

3.4.2. 液相活性物质的测量

在以 CO_2/Ar 为载气进行放电的过程中, CO_2 分解产生的活性氧原子在气流的作用下和放电区域内流动的 CBZ 溶液进行接触并促进了各种活性物质的产生, 包括 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和 H_2O_2 等, 本实验分别通过对苯二甲酸法、靛蓝二磺酸钠法和钛盐比色法对等离子体放电过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和 H_2O_2 的含量进行测定, 结果如下图所示。如图 10(a)所示, $\cdot\text{OH}$ 含量随着溶液循环次数的增加而呈现出先增加后减少的趋势, 并且随着 CO_2/Ar 比例的降低而增加。而反应后期溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 含量下降一方面可能是因为随着放电过程的持续进行, 溶液中的对苯二甲酸含量逐渐下降, 没有充足的对苯二甲酸对放电产生的 $\cdot\text{OH}$ 进行捕获; 另一方面可能是对苯二甲酸和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成的 2-羟基对苯二甲酸, 在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下进行分解[26], 导致测得的 2-羟基对苯二甲酸的含量减少。而 O_3 和 H_2O_2 的含量分别如下图 10(b)和图 10(c)所示, 随着溶液循环次数的增加和 CO_2/Ar 比例的降低而增加, 这可能是因为等离子体放电的过程中, CO_2 的分解率随着 Ar 的占比增加而增加, CO_2 分解产生的活性氧原子进入溶液中有利于促进 O_3 和 H_2O_2 的产生, 从而提高溶液中的 O_3 和 H_2O_2 的含量。

3.4.3. 反应体系中液相活性物质产生机理分析

在等离子体放电转化 CO_2 过程中, 高能电子与 CO_2 分子的碰撞是促进 CO_2 进行解离的主要方式, 如式(4)和式(5)所示。然后活性氧原子在气流的作用下通过扩散和对流进入到 CBZ 溶液中, 在溶液中和 O_2 、 H_2O 等发生反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和 O_3 , 如式(6)和式(7)所示。另一方面放电产生的高能电子也会和 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 如式(8)所示。而 H_2O_2 的生成除了式(9), 还可以通过 H 原子和 HO_2 反应或 HO_2 自身重组生成, 如式(11)和式(12)所示[27]。另外, 活性氧原子还可以通过式(13)生成 $^1\text{O}_2$ 。这些活性物质和溶液中的 CBZ 接触, 最终将 CBZ 降解为 CO_2 和 H_2O 等物质, 从而达到降解 CBZ 的目的, 其活性物质产生和 CBZ 降解反应机理如图 11 所示。Ar 气的加入增强了等离子体放电的稳定性, 促进了 CO_2 的碰撞解离, 提高了

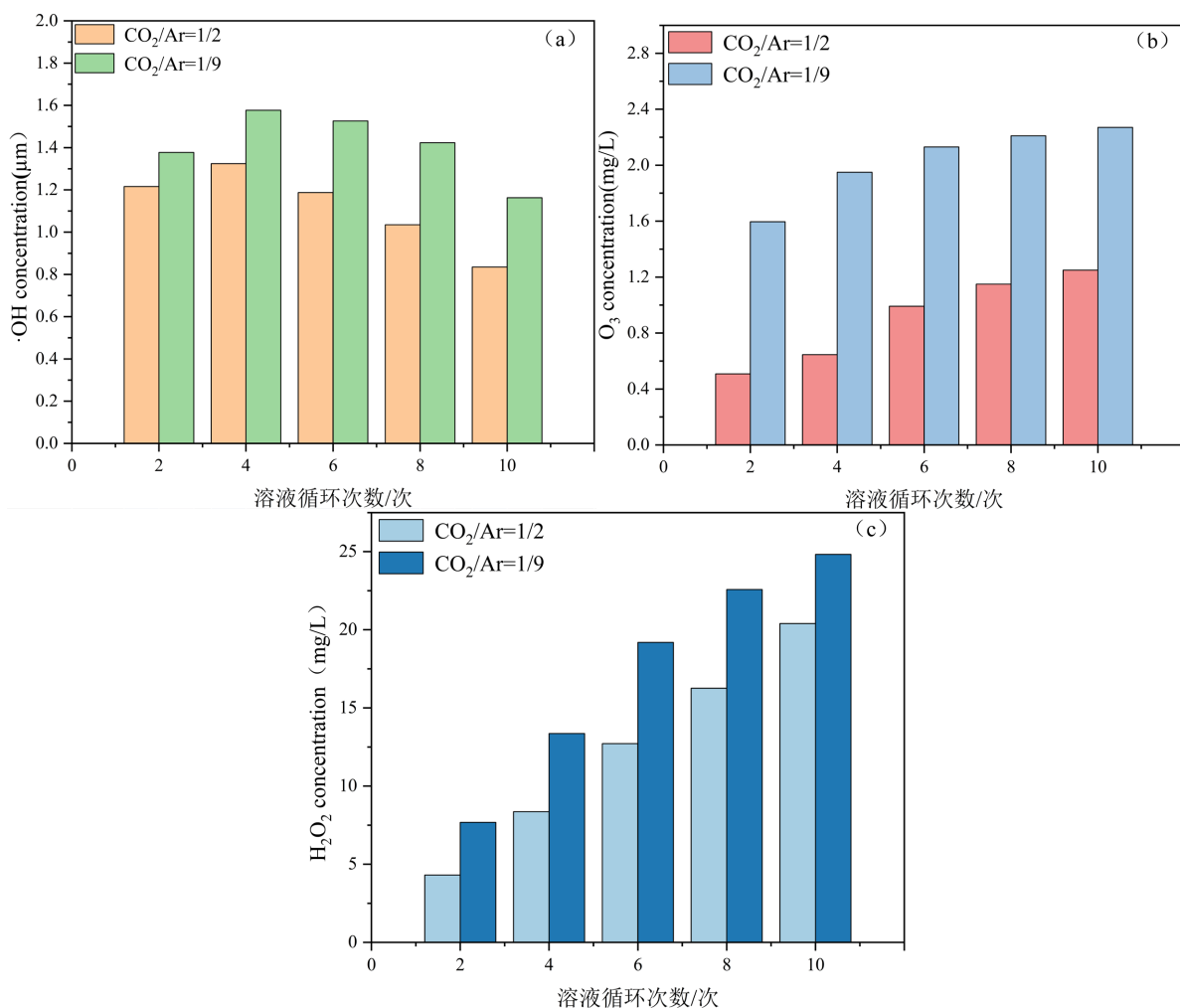


Figure 10. Determination of active substance content in different gas ratios (a) $\cdot\text{OH}$ concentration; (b) O_3 concentration; (c) H_2O_2 concentration

图 10. 不同气体比例活性物质含量测定(a) $\cdot\text{OH}$ 含量; (b) O_3 含量; (c) H_2O_2 变化

CO_2 的转化率和活性氧原子的生成, 然后活性氧原子通过扩散和传质等在液相中进行一系列物理化学反应, 促进 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质的产生, 从而提高CBZ的降解率。



在等离子体放电降解 CBZ 的过程中, CBZ 的降解主要是通过 $\cdot\text{OH}$ 等短寿命活性物质和 H_2O_2 、 O_3 等长寿命活性物质的协同作用实现的, 为了分析 H_2O_2 和 O_3 等长寿命活性物质在 CBZ 降解过程中发挥的作用[26] [28], 使用 DBD 等离子体对超纯水进行 10 次放电循环处理, 在活化水中的 H_2O_2 和 O_3 含量最高(如图 10 $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/9$ 结果所示)的情况下加入 CBZ 溶液, 然后在放电装置内进行 10 次未放电循环处理, 和等离子体放电处理 10 次后的结果相比, 使用活化水未放电循环 10 次处理后的 CBZ 降解率较低, 仅为 1.95%, 其实验结果表明等离子体活化水中的 H_2O_2 和 O_3 等长寿命活性物质对 CBZ 的降解效果较低, 这表明在等离子体放电降解 CBZ 的过程中 $\cdot\text{OH}$ 等短寿命活性物质发挥了非常重要的作用。

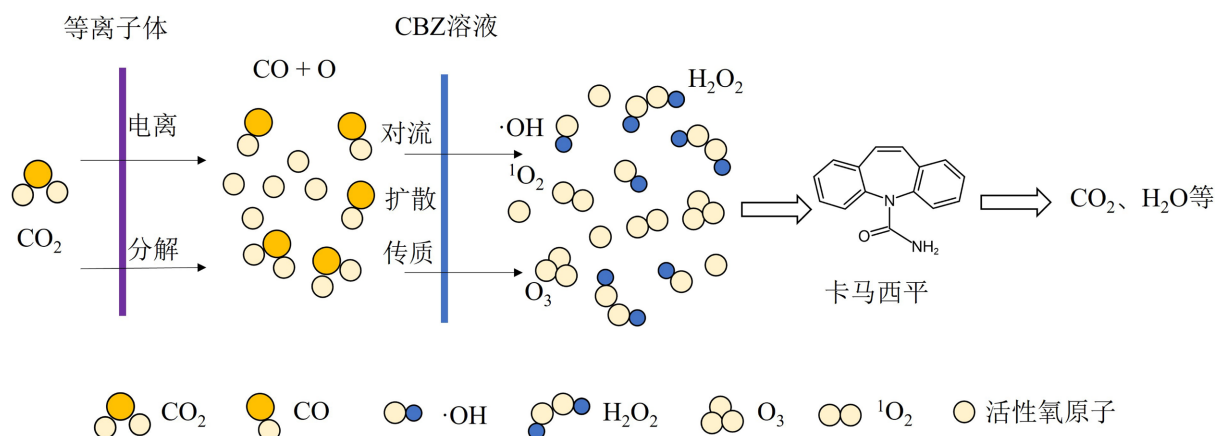


Figure 11. Mechanism diagram of CBZ degradation by CO_2/Ar water film plasma

图 11. CO_2/Ar 水膜式等离子体降解 CBZ 反应机理图

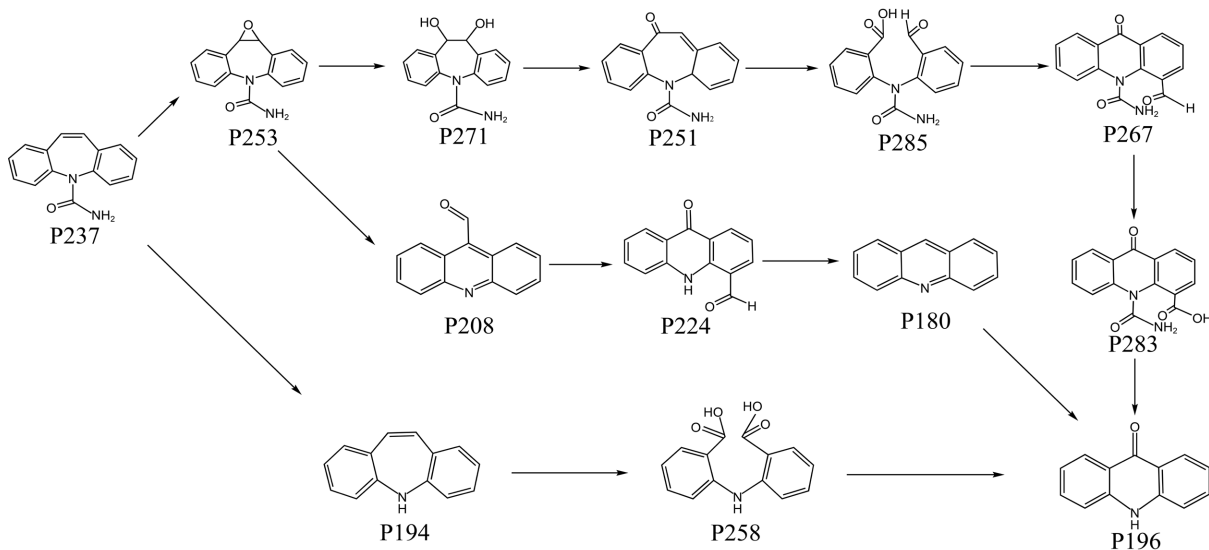


Figure 12. Possible degradation paths of CBZ

图 12. CBZ 可能的降解路径

3.4.4. CBZ 降解路径分析

为了推测 CBZ 的降解路径, 使用 LC-MS 对经过等离子体放电处理后的 CBZ 溶液样品进行检测, 并通过 Xcalibur 软件对检测结果进行分析, 确定了包括 P253 ($m/z = 253$)、P196 ($m/z = 196$)和 P267 ($m/z = 267$)等共 12 种降解中间产物, 可能的降解路径如图 12 所示。

第一条可能的降解路径是 CBZ (P237)中间杂环上的烯烃双键容易受到活性物质的攻击, 羟基化生成 P253 [29], 进一步羟基化生成 P271 [30]; P271 经过去氢和脱水反应生成 P251, P251 上的羰基和碳碳双键被氧化为羧基和醛基生成 P285 [20]; 然后进行环化反应脱水生成 P267, P267 上的醛基被氧化为羧基生成 P283, 然后通过水解、脱酰胺基和脱羧反应生成 P196 [31]。

第二条可能的降解路径是 CBZ (P237)羟基化生成 10, 11-环氧卡马西平(P253); P253 中间苯环的环氧键断开, 并脱去酰胺基生成 P208 [32]; 然后 P208 生成 P224 [33], P224 通过脱羧反应生成 P180 [34], 然后通过氧化生成 P196 [35]。

第三条可能的降解路径是 CBZ(P237)在羟基等活性物质的作用下脱去酰胺基生成 P194, 然后发生开环反应生成 P258 [32], 最后通过脱水和脱羧反应生成 P196。

4. 结论

本文采用水膜式同轴双介质阻挡放电反应装置, 增加气液相等离子体与污染物溶液的接触, 提高气液界面活性物质的传质作用。以 CO_2/Ar 混合气体为放电气体, 分析了不同放电参数对 CO_2 的转化率的影响, 然后通过分析 CO_2 的转化、活性氧原子的产生及其引发后续活性物质($\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和 H_2O_2)生成机理; 研究了影响 CBZ 降解率的因素和 CBZ 可能的降解路径。结果表明, 随着 CO_2 分解率增加, 液相中 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质含量增加, 同时 CBZ 降解率增加。这为后续的温室气体 CO_2 的转化再利用和水体中有机污染物的处理方式提供了一种新的思路。实验结论如下:

1) 分析了气体比例和气体流量对水膜式 DBD 等离子体放电过程中 CO_2 的转化率的影响。当总气体流量为 300 mL/min、 $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/9$ 时, CO_2 的转化率达到最高, 为 16.84%。随着放电气体中氩气的占比增加, 放电过程更加稳定, 提高了放电区域内的高能电子和 CO_2 的碰撞概率, 从而提高了 CO_2 的转化率。

2) 分析了以 CO_2/Ar 为放电气体, 不同放电参数对水膜式 DBD 等离子体降解 CBZ 的降解率的影响。不同气体比例条件下, CBZ 降解效率变化趋势与 CO_2 分解率一致, CBZ 的降解率随着 CO_2 分解率增加而增加; 当 $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/9$ 时, CBZ 的降解率达到最高, 为 87.58%。这些变化趋势与 CO_2 分解、活性氧原子产生及其诱导活性物质 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和 H_2O_2 生成有关。 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质含量测量结果表明, CO_2 转化率增加, $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和 H_2O_2 含量增加, 从而导致 CBZ 的降解率的增加。在不同的初始 pH 条件下, CBZ 在溶液处于偏弱酸性和中性的条件下降解率更高一些, 主要原因归因于在酸性条件下有利于产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 且 $\cdot\text{OH}$ 在酸性条件下的氧化能力更强一些, 而 $\cdot\text{OH}$ 在碱性条件下则会转化为氧化能力较弱的 $\cdot\text{O}^-$ 等, 导致 CBZ 的降解率下降。

3) 通过对降解中间产物进行检测, 提出了 CBZ 可能的降解路径。

参考文献

- [1] 张娟, 代朝猛, 周雪飞, 等. 水体中卡马西平的污染特征与赋存现状研究[J]. 给水排水, 2012, 48(6): 120-124.
- [2] 巢铸, 夏鹏, 司静宜, 等. 我国淡水中卡马西平的水质基准初探及生态风险评估[J]. 环境工程, 2023, 41(4): 170-177.
- [3] 周柒, 丁红蕾, 郭得通, 等. CO_2 催化氢化制清洁能源的研究进展及趋势[J]. 化工学报, 2020, 71(8): 3428-3443.
- [4] 陈忠林, 徐贞贞, 贲岳, 等. ZnOOH/O_3 催化臭氧化体系去除水中痕量对氯硝基苯[J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2550-2556.
- [5] 祝思频, 王春英, 王俊蔚, 等. Gd 掺杂锐钛矿型 TiO_2 光催化剂的制备及降解苯甲羟肟酸活性[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1495-1502.
- [6] Aggelopoulos, C.A., Meropoulis, S., Hatzisymeon, M., Lada, Z.G. and Rassias, G. (2020) Degradation of Antibiotic Enrofloxacin in Water by Gas-Liquid NSP-DBD Plasma: Parametric Analysis, Effect of H_2O_2 and CaO_2 Additives and

- Exploration of Degradation Mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, **398**, Article 125622. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125622>
- [7] Shang, K., Wang, H., Li, J., Lu, N., Jiang, N. and Wu, Y. (2017) Activation of Peroxydisulfate by Gas-Liquid Pulsed Discharge Plasma to Enhance the Degradation of P-Nitrophenol. *Plasma Science and Technology*, **19**, Article 064017. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aa6616>
 - [8] Wang, X., Luo, J., Huang, Y., Mei, J. and Chen, Y. (2021) Degradation of Pharmaceutical Contaminants by Bubbling Gas Phase Surface Discharge Plasma Combined with G-C₃N₄ Photocatalysis. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **7**, 610-621. <https://doi.org/10.1039/d0ew00985g>
 - [9] Wang, T., Qu, G., Ren, J., Sun, Q., Liang, D. and Hu, S. (2016) Organic Acids Enhanced Decoloration of Azo Dye in Gas Phase Surface Discharge Plasma System. *Journal of Hazardous Materials*, **302**, 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.051>
 - [10] Sahni, M. and Locke, B.R. (2006) Quantification of Hydroxyl Radicals Produced in Aqueous Phase Pulsed Electrical Discharge Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 5819-5825. <https://doi.org/10.1021/ie0601504>
 - [11] 张瑛洁, 马军, 张亮, 等. 钛盐分光光度法测定酸性染料体系中的过氧化氢[J]. 工业水处理, 2008, 28(11): 72-74.
 - [12] 蒋丽春, 唐绍明, 游青, 等. 靛蓝二磺酸钠褪色分光光度法测定水中臭氧[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(2): 180-182.
 - [13] Xu, S., Whitehead, J.C. and Martin, P.A. (2017) CO₂ Conversion in a Non-Thermal, Barium Titanate Packed Bed Plasma Reactor: The Effect of Dilution by Ar and N₂. *Chemical Engineering Journal*, **327**, 764-773. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.090>
 - [14] Anton, H. (1966) Zur Lumineszenz einiger molekül-gase bei anregung durch schnelle elektronen. II. *Annalen der Physik*, **473**, 178-193. <https://doi.org/10.1002/andp.19664730312>
 - [15] Ramakers, M., Michielsen, I., Aerts, R., Meynen, V. and Bogaerts, A. (2015) Effect of Argon or Helium on the CO₂ Conversion in a Dielectric Barrier Discharge. *Plasma Processes and Polymers*, **12**, 755-763. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400213>
 - [16] 陈慧敏, 段戈辉, 梅丹华, 等. 气体添加对水电极同轴介质阻挡放电直接分解 CO₂ 的影响[J]. 电工技术学报, 2023, 38(1): 270-280.
 - [17] Mei, D. and Tu, X. (2017) Atmospheric Pressure Non-Thermal Plasma Activation of CO₂ in a Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge Reactor. *ChemPhysChem*, **18**, 3253-3259. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700752>
 - [18] 胡佳俊, 陈雪燕, 程诚, 等. CO₂/Ar 气液相等离子体处理盐酸四环素的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2023, 43(9): 771-781.
 - [19] Wang, G., Fang, S., Lin, B., et al. (2024) Mechanistic Study on 4,4'-Sulfonylbis Removal with CO₂/Ar Gas-Liquid DBD Plasma. *Plasma Science and Technology*, **26**, Article 105501. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ad5118>
 - [20] 周栋. 介质阻挡放电等离子体协同 Fe³⁺/亚硫酸盐降解废水中卡马西平的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽建筑大学, 2023.
 - [21] Li, Z., Wang, Y., Guo, H., Pan, S., Puyang, C., Su, Y., et al. (2021) Insights into Water Film DBD Plasma Driven by Pulse Power for Ibuprofen Elimination in Water: Performance, Mechanism and Degradation Route. *Separation and Purification Technology*, **277**, Article 119415. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119415>
 - [22] 龚诗. 湿壁介质阻挡放电等离子体协同活性炭纤维负载磷酸银复合催化剂处理水中左氧氟沙星的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京大学, 2019.
 - [23] 杨兰, 刘瑞娟, 沈舒苏, 等. 纳秒脉冲介质阻挡放电等离子体去除水中全氟辛酸研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2024, 37(1): 1-10.
 - [24] 王卿. 介质阻挡放电等离子体技术处理废水中有机药物的研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2019.
 - [25] 翟锦丽, 晏佳丽, 罗永明, 等. 氧化黄铁矿活化过二硫酸盐降解卡马西平[J]. 环境科学学报, 2024, 44(6): 101-112.
 - [26] Shen, J., Zhang, H., Xu, Z., Zhang, Z., Cheng, C., Ni, G., et al. (2019) Preferential Production of Reactive Species and Bactericidal Efficacy of Gas-Liquid Plasma Discharge. *Chemical Engineering Journal*, **362**, 402-412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.018>
 - [27] Locke, B.R. and Shih, K. (2011) Review of the Methods to Form Hydrogen Peroxide in Electrical Discharge Plasma with Liquid Water. *Plasma Sources Science and Technology*, **20**, Article 034006. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/3/034006>
 - [28] 梁超. 低温等离子体处理废水中典型多环芳烃和抗生素的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽建筑大学, 2024.
 - [29] Miao, X., Yang, J. and Metcalfe, C.D. (2005) Carbamazepine and Its Metabolites in Wastewater and in Biosolids in a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, **39**, 7469-7475.

- <https://doi.org/10.1021/es050261e>
- [30] Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K., Kwon, E.E. and Tsang, Y.F. (2017) Occurrences and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Drinking Water and Water/Sewage Treatment Plants: A Review. *Science of The Total Environment*, **596-597**, 303-320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- [31] Hu, L., Martin, H.M., Arce-Bulted, O., Sugihara, M.N., Keating, K.A. and Strathmann, T.J. (2008) Oxidation of Carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction Kinetics and Mechanism. *Environmental Science & Technology*, **43**, 509-515. <https://doi.org/10.1021/es8023513>
- [32] 喻金明. 气液相等离子体协同催化剂降解水中卡马西平的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2022.
- [33] Doll, T.E. and Frimmel, F.H. (2005) Removal of Selected Persistent Organic Pollutants by Heterogeneous Photocatalysis in Water. *Catalysis Today*, **101**, 195-202. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.005>
- [34] Zhai, J., Wang, Q., Li, Q., Shang, B., Rahaman, M.H., Liang, J., *et al.* (2018) Degradation Mechanisms of Carbamazepine by δ -MnO₂: Role of Protonation of Degradation Intermediates. *Science of The Total Environment*, **640**, 981-988. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.368>
- [35] Li, Y., Yang, Y., Lei, J., Liu, W., Tong, M. and Liang, J. (2021) The Degradation Pathways of Carbamazepine in Advanced Oxidation Process: A Mini Review Coupled with DFT Calculation. *Science of The Total Environment*, **779**, Article 146498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146498>