



气液相等离子体对水中四环素去除及机制研究

刘行浩^{1,2}, 朱文秀¹, 张凤琳¹, 胡淑恒²

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083;

2. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230009)

[摘要] 本研究采用气液相等离子体处理四环素废水。利用示波器分析放电过程中电流和电压的变化; 采用发光光谱测定等离子体在不同放电气体组分下产生的活性物质, 其中氩气放电产生的羟基自由基和活性氢的强度明显比其他气体组分强; 考察了放电功率、溶液 pH、放电气体组分、溶液电导率对四环素去除效果的影响; 利用分光光度计测定了长寿命活性物质变化情况, 在放电过程中产生的长寿命活性物质包括臭氧、过氧化氢等物质对四环素的降解起到重要作用, 且这些物质的浓度随着放电时间的延长逐渐增大。在放电功率为 19.7 W, 四环素的质量浓度为 20 mg/L, pH 为 6.5, 工作气体为空气的条件下, 处理 20 min 时, 四环素的去除效率可以达到 82.2%。结合紫外-可见光谱分析存在的降解机制, 四环素的特征吸收峰强度随着处理时间的延长逐渐降低, 其原因可能是苯环上的羟基、酰胺基与芳香环上的烯醇被氧化。

[关键词] 气液相等离子体; 抗生素; 四环素废水

[中图分类号] X52 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0075-06

Study on removal of tetracycline in water by gas-liquid plasma and its mechanism

LIU Xinghao^{1,2}, ZHU Wenxiu¹, ZHANG Fenglin¹, HU Shuheng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this study, the gas-liquid plasma was used to treat tetracycline wastewater. The oscilloscope was used to analyze the changes of current and voltage during the discharge in the gas-water condition. The luminescence spectrum was used to determine the produced reactive species by the plasma under different discharge gas components, among them, the intensity of hydroxyl radicals and active hydrogen produced by argon discharge was obviously stronger than that of other gas components. The effects of discharge power, pH, gas composition, and conductivity of solution on degradation of tetracycline were detected. The spectrophotometer was employed to measure the change of long-lived reactive species including ozone, hydrogen peroxide, etc. in the reaction system and they played important roles in the degradation of tetracycline, and the concentration of them gradually increased with the increase of the discharge time. The results showed that the removal efficiency of tetracycline could reach to 82.2% after 20 min with the condition of 19.7 W, 20 mg/L tetracycline, pH 6.5 and the working gas air. Finally, the UV-visible spectroscopy of tetracycline was used to analyze the degradation mechanism, the intensity of the characteristic absorption peak of tetracycline gradually decreased with the increase of the treatment time. The reason might be that the hydroxyl and amide groups on the benzene ring and the enol on the aromatic ring were oxidized.

Key words: gas-liquid plasma; antibiotic; tetracycline wastewater

四环素类抗生素是一种广泛用于治疗细菌感染性疾病的抗生素, 其生产和使用量在全球排名第二, 在中国排名第一。四环素类抗生素的大量使用导致其在水体环境(地表水、地下水)和土壤环境检测中被

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51541807); 中国和芬兰政府间科技合作项目(2017YFE0115200); 北京绿色未来环境基金会资助项目

频频发现,其中水环境中的检出水平在 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 不等,土壤中的检出水平在 $\mu\text{g/kg} \sim \text{mg/kg}$ 之间^[1]。四环素类抗生素主要通过医疗废水、制药厂废水及养殖废水等媒介进入环境,若药物长期存在于环境中,将破坏自然与人类和谐共处的平衡。因抗生素具有抗菌性,传统水处理工艺不能将其有效地去除^[2]。因此,开发一种有效的抗生素治理技术迫在眉睫。

等离子体技术主要是通过高压放电产生各种自由基氧化去除有机污染物,被认作是一种高级氧化技术。近年来,等离子体技术用于降解气体、水和固体中的抗生素和其他有机污染物的研究迅速增长^[3]。非热等离子体,如介质阻挡放电(DBD)和脉冲电晕放电因处理时间短、无需添加化学物质、操作温度低、能源效率高、环境相容性好等优点在环境污染处理与控制领域,特别是废水修复领域受到了特别关注。

本研究以气液相等离子体作为四环素去除手段,分析光电性能的变化,考察了各种影响因素,例如放电气体、溶液 pH、放电功率、溶液电导率等对四环素降解的影响,最后提出了可能的污染物降解机制,以期为四环素废水的处理提供技术依据,同时为环境污染治理和修复提供新思路和技术。

1 材料和方法

1.1 实验装置

实验装置是由针筒石英反应装置和自制直流电源组成。高压电极为不锈钢针头(长约 12 cm, 直径约为 2 mm), 外配长 13 cm 和直径 4 mm 的石英管。接地电极为待处理的四环素溶液。通过放电, 等离子体在高压电极与液面间形成。实验装置见图 1。

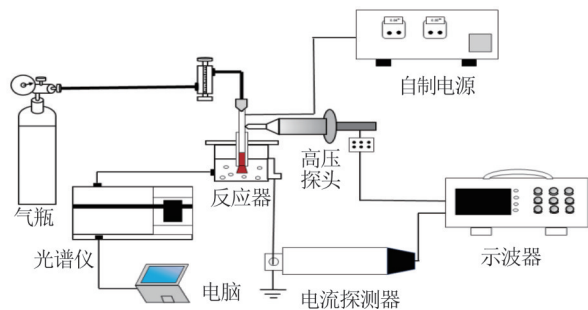


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

1.2 实验方法

将待处理的四环素溶液置于石英反应器中,调

节工作气体于适当流速和适当工作电压,在预设的时间点取样,通过高效液相色谱(1260 Infinity,安捷伦公司,美国)测定四环素的质量浓度。流动相采用草酸(0.01 mol/L):乙腈:甲醇=67:22:11(体积比),液体流速 1.0 mL/min,柱温 30 ℃,波长 354 nm。利用式(1)计算四环素的降解率。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0, C_t ——初始和 t 时刻四环素的质量浓度, mg/L;

η ——降解率, %。

放电时的电流电压变化利用示波器测定,利用式(2)计算放电功率,通过式(3)计算降解过程中的能量效率。

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T \int U(t) I(t) dt \quad (2)$$

$$Y = \frac{C \times V \times \eta}{P \times t} \quad (3)$$

式中: $U(t)$ ——放电时的电压, V;

$I(t)$ ——放电时的电流, A;

t ——放电时间, h;

C ——四环素的初始质量浓度, mg/L ;

V ——处理溶液体积, L;

 η ——降解率, %;

P ——放电功率, kW;

Y ——能量效率, $\text{mg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 。

等离子体放电产生的光谱利用高分辨率光纤光谱仪测定,选取 200~1 000 nm 范围采集数据。

2 结果和讨论

2.1 等离子体电学和光学性质

放电过程中,系统的电流电压直接影响产生的等离子体的数量,并影响对污染物的降解。本小节主要研究等离子体在放电过程中电流、电压的变化情况。

图2为典型的电流电压周期变化图。

体系放电呈周期性变化,电流电压的变化频率为 750 Hz,周期约为 1.6 ms。在放电时,系统的电压突然降低,电流突然增加,此时产生等离子体。该条件下的放电电压为 4 kV,电流为 1 A,通过式(2)计算,此时的放电功率为 19.7 W。

图3显示了在不同气体(空气、氧气和氩气)-纯水条件下的光谱图。

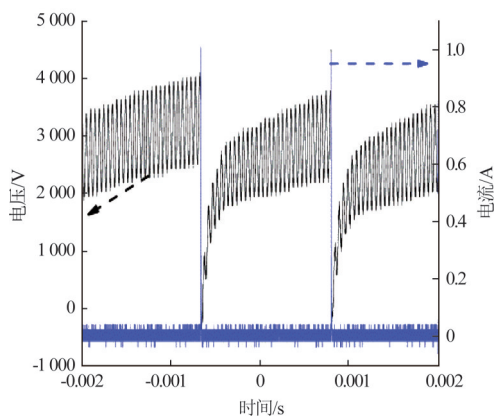


图2 气液相放电等离子体电压-电流波形图

Fig. 2 Gas-liquid discharge plasma voltage-current waveform diagram

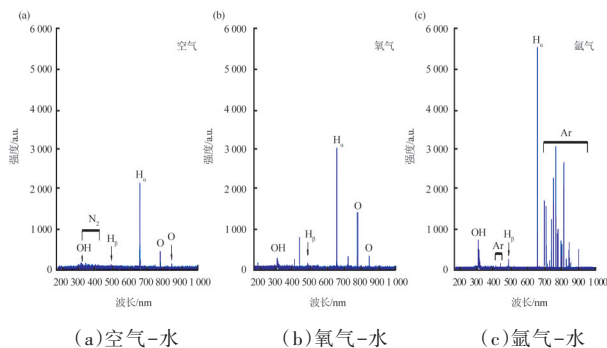


图3 不同条件下气液相等离子体发射光谱

Fig. 3 Emission spectrum of gas-liquid plasma under different conditions

由图3可知,在空气-水环境条件下,等离子体的发射光谱主要由 $\cdot\text{OH}$ (306~310 nm)、 N_2 (300~400 nm)、 H_α (656.3 nm)、 H_β (486.1 nm)、活性O(777.2 nm和844.6 nm)谱线组成[图3(a)]。在氧气-水环境条件下,发射光谱主要由 $\cdot\text{OH}$ 、 H_α 、 H_β 、活性O组成[图3(b)]。与空气条件下相比,氧气氛围条件下产生的活性O、 $\cdot\text{OH}$ 和H谱线强度明显增强。在氩气-水环境条件下,发射光谱主要由 $\cdot\text{OH}$ 、 H_α 、 H_β 、活性O、Ar(696.54、706.7、714.7、738.4、750.4、763.51、772.38、794.82、801.48、811.53、840.82、842.48 nm)谱线组成[图3(c)]。与空气条件相比,氩气放电产生的 $\cdot\text{OH}$ 和H强度明显增强,且Ar峰强度大。原因可以解释为:氩气在高压放电时,比在空气条件下更容易击穿,在相同的放电功率下,可得到更强的放电效果^[4]。

2.2 不同因素对四环素降解的影响

2.2.1 放电功率对降解的影响

在四环素初始质量浓度为20 mg/L,工作气体为空气,处理溶液pH为6.86的条件下,探究放电功率对四环素降解的影响,结果如图4所示。

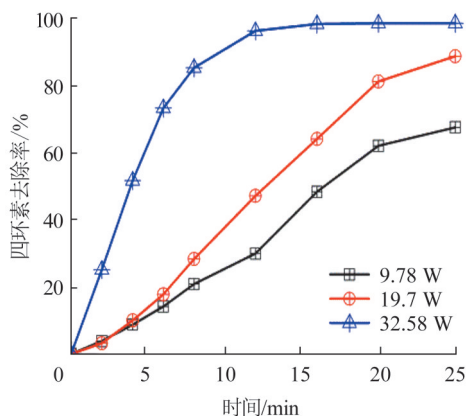


图4 放电功率对降解的影响

Fig. 4 The effect of discharge power on degradation

四环素的降解效率随着放电功率的增加而增加。放电功率从9.78 W增加到32.58 W时,12 min时四环素的降解效率从30.3%提升至97.5%,与其他研究相一致^[5]。在同一时间点,系统中产生的活性物质随着放电功率的增加而增加,与四环素碰撞的机率变大,降解效率提高;同时,放电产生的紫外光可以使四环素发生光降解反应^[6]。在同一放电功率下,随着处理时间的延长,四环素的去除效果没有明显增加,其原因为四环素降解过程中会伴随产生大量中间产物,与四环素竞争产生的活性物质,导致四环素降解效率变慢。通过能耗计算,在放电功率为32.58、19.7、9.78 W的条件下,对四环素溶液处理25 min时,体系的能效分别为72.9、108.5、335.6 mg/(kW·h)。从上述结果分析,四环素的降解效率随着放电功率的增强而增加,但能效逐渐降低,因为在放电过程中,许多副反应会伴随产生,例如体系会产生大量的热、强的紫外光等。为了获取高的降解效率和能效,后期实验选用的放电功率为19.7 W。

2.2.2 溶液pH对降解的影响

在降解四环素的过程中,溶液的pH逐渐降低。实验在四环素初始质量浓度为20 mg/L,工作气体为空气,放电功率为19.7 W的条件下考察了初始pH对降解的影响,结果见图5。

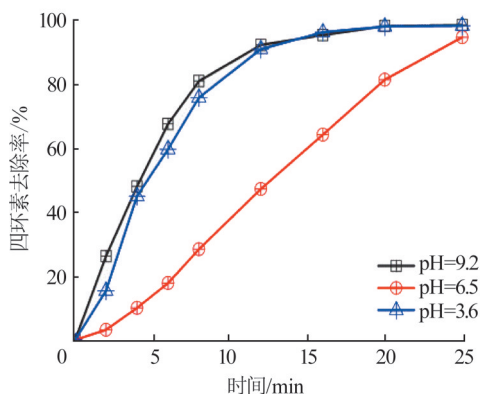


图5 溶液pH对降解的影响

Fig. 5 The effect of solution pH on degradation

由图5可知,在pH为6.5、3.6和9.2时,处理8 min时系统对四环素的降解率分别为28.7%、76.5%和81.8%,四环素在酸性和碱性环境中比在中性环境中降解效果好。在放电过程中,系统会产生大量臭氧,pH直接影响臭氧的存在状态^[7]。在碱性条件下,臭氧与溶液中的羟基发生反应生成羟基自由基,此时臭氧间接与污染物发生反应;在酸性条件下,臭氧稳定存在且溶解度增加,此时臭氧直接与污染物发生反应^[8]。因此,在碱性环境中四环素主要与反应生成的羟基自由基发生反应;在酸性环境中四环素分子主要与溶解的臭氧分子发生反应。

2.2.3 工作气体对降解的影响

通过对等离子体放电光谱分析得出,不同放电气体组分条件下产生的活性物质的种类及含量不同。在四环素初始质量浓度为20 mg/L,放电功率为19.7 W,溶液pH为6.5的条件下,考察了放电气体组分(空气、氧气、氩气)对四环素降解效果的影响,结果见图6。

由图6可知,在放电气体组分为氩气、空气、氧气条件下,处理6 min时体系对四环素的降解率分别为11.5%、18.0%和52%。当处理时间增加至20 min时,3种体系对四环素的去除率分别增加至74.9%、82.2%和97.9%,此结果与Qifu LIN等^[9]研究一致。

与其他放电气体组分相比,氧气作为放电气体组分时,等离子体放电可产生更多活性物质[臭氧、羟基自由基等,如式(4)~(7)]。放电伴随着紫外光的产生,过氧化氢和臭氧受紫外光刺激,产生更多的羟基自由基[式(8)~(12)],加快四环素降解反应。

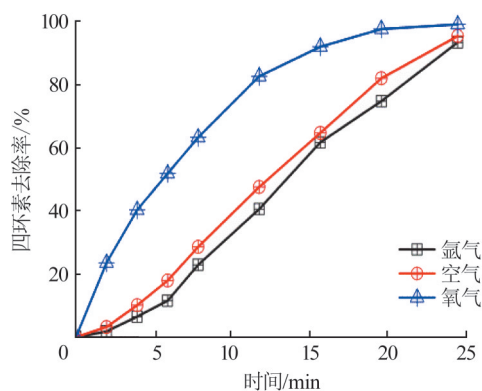
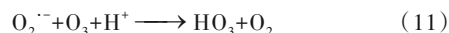
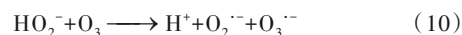
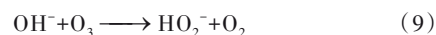
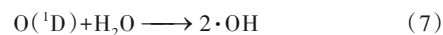
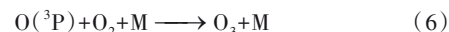
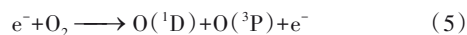
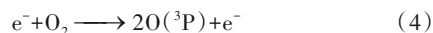
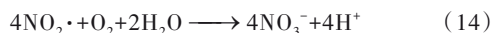


图6 工作气体对降解的影响

Fig. 6 The effect of working gas on degradation



以空气作为放电气体组分时,系统会产生大量的活性氮和氮离子(NO_x 、 $\cdot NO_x$ 、 $HONO$ 、 NO_x^- 等),因为活性氮的氧化性低于活性氧,四环素的降解效率降低;另外,形成的活性氮会消耗气氛中的氧气,导致活性氧的数量降低,如式(13)~(16)^[10]。



以氩气为放电气体组分时,对污染物进行降解的主要物质为羟基自由基和过氧化氢。氩气被激发,以亚稳态存在[$Ar(^3P)$],激发产生的高能电子与水分子作用生成羟基自由基和过氧化氢,如式(17)~(20)。



2.2.4 溶液电导率对降解的影响

改变溶液的电导率,使溶液的导电性增加,可能会引起系统的放电效果的改变。在四环素初始质量浓度为 20 mg/L,放电气体为空气,放电功率为 19.7 W,溶液 pH 为 6.5 的条件下,考察溶液电导率(利用 NaCl 调节)对四环素降解效果的影响,结果见图 7。

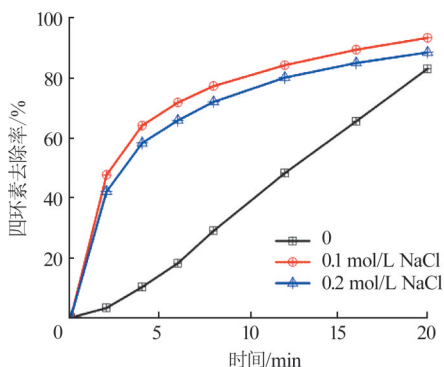


图 7 溶液电导率对降解效果的影响

Fig. 7 The effect of solution conductivity on degradation

由图 7 可知,增加一定浓度的 NaCl 改变溶液的电导率,有助于四环素的去除,但超过某限值,反而使四环素的降解效果变差。这是因为添加一定量的 NaCl,可有效降低因溶液中化学阻抗消耗的功率;同时,随着反应的进行,系统中也会产生硝酸盐、亚硝酸盐和四环素的中间产物等物质,改变系统的电导率,进而增强四环素的去除。但太高浓度盐溶液体系使电子转移受阻,四环素降解率反而下降。因此,在反应体系中适当添加电解质,可以减少系统的能耗比,改善污染物的去除。

2.3 反应机制

2.3.1 活性物质的测定

不同放电气体组分条件下,体系降解四环素的主要活性物质不同。为考虑后期实际应用,本研究拟采用空气为放电气体,通过测定放电过程中产生的活性物质含量,提出可能的反应机制。

等离子体放电过程中会产生很多活性物质,分为长寿命活性物质(O_3 、 H_2O_2 、 NO_3^- 和 NO_2^-)和短寿命活性物质($\cdot OH$ 、 $\cdot OH_2$ 和 $\cdot O$ 等)。考虑短寿命活性物质不易测定,且长寿命活性物质可间接反应短寿命活性物质,本实验测定了体系中的 O_3 、 H_2O_2 、 NO_3^- ,结果见图 8。

由图 8 可知,随着放电时间的延长,体系中这 3 种物质的质量浓度都逐渐增加。其中 NO_3^- 和 H_2O_2

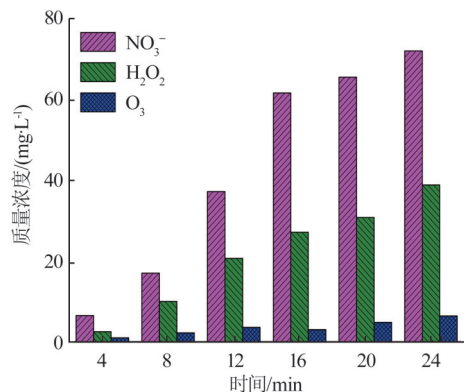
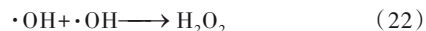


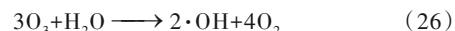
图 8 活性反应组分质量浓度随放电时间的变化

Fig. 8 Mass concentration of active reaction components varied with discharge time

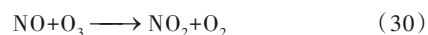
的质量浓度增加较快,臭氧增加较慢,因为臭氧在体系中逐渐达到饱和。过氧化氢在溶液中的生成过程如式(21)~(24)^[11]。



臭氧分子具有很强的氧化还原电位(约 2.07 V),在体系中可以与污染物快速的发生反应,臭氧在体系中生成及转化的过程如式(25)~(27)^[12]。



在反应体系中,溶液的 pH 和电导率会随着处理时间的延长而改变,其主要原因是放电过程中硝酸根和亚硝酸根的生成,如式(28)~(30)所示。



2.3.2 降解反应历程

图9(a)为四环素降解过程中的紫外可见光谱图。谱图中有 2 个吸收峰:一个位于紫外吸收区域,波长大约为 275 nm;另一个位于可见光吸收区域,波长约为 359 nm。275 nm 处的吸收峰主要由苯环和与之连接的羟基和酰胺基引起;359 nm 处的吸收峰主要与其他苯环有关^[13]。随着等离子体放电时间增加,两个吸收峰强度逐渐降低,其原因可能是苯

环上的羟基、酰胺基与芳香环上的烯醇被氧化;同时与四环素分子结构类似的副产物不断被去除。图9(b)为实际放电过程中的照片,此气液相反应为丝状放电,放电过程中,通过载气将活性组分带入反应体系中。图9(c)为反应过程模拟图,放电产生的长寿命活性物质(O_3 、 H_2O_2 、 NO_3^- 和 NO_2^-)和短寿命活性物质($\cdot OH$ 、 $\cdot OH_2$ 和 $\cdot O$ 等)进入溶液后,与溶液中的四环素分子发生碰撞接触达到降解的目的。

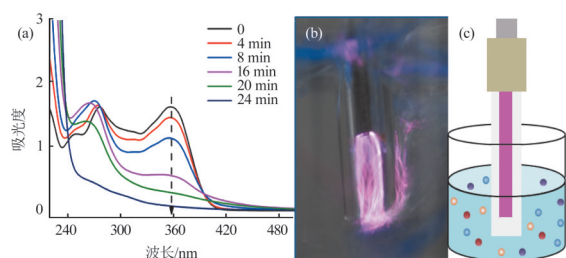


图9 四环素紫外-可见光谱图(a);实际放电照片(b);反应体系模拟图(c)

Fig. 9 UV-visible spectrum of tetracycline (a), actual discharge photo (b), simulation diagram of the reaction system (c)

3 结论

气液相等离子作为一种高级氧化技术,可以有效去除水体中的抗生素。研究采用间歇式反应器考察不同影响因素对四环素降解的影响,体系放电呈周期性变化,瞬时放电电压约为4 kV,放电电流约为1 A,放电频率约为750 Hz。利用光谱在不同放电组分条件下分析,当以氧气为放电组分时,四环素的降解效果最好。在同一条件下,四环素的降解效率随着放电功率的增强而增加,但能耗增多;pH可影响产生的臭氧在体系中的存在状态,臭氧在碱性条件下可快速分解生成氧化能力较强的羟基自由基,促进对四环素的降解;在一定范围内增加溶液电导率,可促进四环素的去除。随放电时间的延长,长寿命活性物质含量逐渐增加。本研究采用气液相等离子体技术去除水中四环素具有良好的效果,通过探索不同因素对降解的影响,可为后期实际应用提供一定的技术参数和理论指导。

参考文献

[1] 展海银,周启星.不同介质中四环素类抗生素的检出水平与污染扩散[J].生态学报,2020,39(12):4206-4215.
ZHAN Haiyin, ZHOU Qixing. Detection levels and contamination diffusion of tetracycline antibiotics in different media[J]. Chinese

Journal of Ecology, 2020, 39(12): 4206-4215.
[2] CAO Jinyan, XIONG Zhaokun, LAI Bo. Effect of initial pH on the tetracycline(TC) removal by zero-valent iron: Adsorption, oxidation and reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 492-499.
[3] 刘行浩,胡淑恒,韩化轩,等.介质阻挡放电等离子体降解红霉素影响因素研究[J].工业水处理,2018,38(4):33-36.
LIU Xinghao, HU Shuheng, HAN Huaxuan, et al. Research on the factors affecting the degradation of erythromycin by dielectric barrier discharge plasma[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(4): 33-36.
[4] SHEN Jie, ZHANG Hao, XU Zimu, et al. Preferential production of reactive species and bactericidal efficacy of gas-liquid plasma discharge[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 362: 402-412.
[5] WANG Xiaojing, ZHANG Guangshan, LIU Xiaomeng, et al. Effect of peroxydisulfate on the degradation of phenol under dielectric barrier discharge plasma treatment[J]. Chemosphere, 2019, 232: 462-470.
[6] 朱丹,陈培,江林,等.介质阻挡放电等离子体去除水中敌草隆的降解机理[J].环境科学研究,2014,27(11):1360-1366.
ZHU Dan, CHEN Pei, JIANG Lin, et al. Removal mechanism of aqueous diuron by dielectric barrier discharge plasma[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(11): 1360-1366.
[7] YAN Pengwei, CHEN Zhonglin, WANG Shuyu, et al. Catalytic ozonation of isohexol with $\alpha\text{-Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{OOH}$ in water: Efficiency, degradation mechanism and toxicity evaluation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 402: 123574.
[8] ELOVITZ M S, VON GUNTEN U. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{cl} concept[J]. Ozone: Science Engineering, 1999, 21(3): 239-260.
[9] LIN Qifu, NI Guohua, JIANG Yiman, et al. Degradation of alizarin red by hybrid gas-liquid dielectric barrier discharge [J]. Plasma Science and Technology, 2014, 16(11): 1036-1041.
[10] WANG Baowei, DONG Bo, XU Meng, et al. Degradation of methylene blue using double-chamber dielectric barrier discharge reactor under different carrier gases [J]. Chemical Engineering Science, 2017, 168: 90-100.
[11] HU Shuheng, LIU Xinghao, XU Zimu, et al. Degradation and mineralization of ciprofloxacin by gas-liquid discharge non-thermal plasma[J]. Plasma Science and Technology, 2019, 21(1): 015501.
[12] CHANDANA L, REDDY P M K, SUBRAHMANYAM C. Atmospheric pressure non-thermal plasma jet for the degradation of methylene blue in aqueous medium [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 282: 116-122.
[13] DÜRKHEIMER W. Tetracyclines: Chemistry, biochemistry, and structure-activity relations [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1975, 14(11): 721-34.

[作者简介] 刘行浩(1990—),博士。E-mail: liuxinghao123@126.com。通讯作者:胡淑恒,副教授。E-mail: shuheng.hu@163.com。

[收稿日期] 2021-12-22(修改稿)