大气压-Pressure Ar/Air Plasma Jet-Induced Degradation of Azo Dyes in AqueousSolutions: Kinetic and Mechanistic Insights

Mohammed Shihab[1,2], Alaa El-Ashry[1], Seham A. Ibrahim[3], Sarah Salah[4], Abdelhamid Elshaer[4],Nabil El-Siragy[1], Atef A. Elbendary[1]

[1] 坦塔大学理学院物理系，埃及坦塔 31527

[2] 萨拉姆大学基础科学物理系，埃及西部省 31711

[3] 坦塔大学理学院化学系，埃及坦塔 31527[4] 卡夫尔谢赫大学理学院物理系，卡夫尔谢赫，

埃及

电子邮箱：Mohammed.Shihab@science.tanta.edu.eg

摘要

大气压非热等离子体是水处理高级氧化领域极具前景的平台，但活性物种传递、溶液化学与分子碎裂之间的定量耦合关系仍不明确。本研究采用氩等离子体射流，在配有浸入式对电极的等离子体–液体放电构型中处理两种结构相近的偶氮染料，以增强界面耦合。等离子体暴露产生了含有活性氧和氮物种的环境，并引发强烈酸化，使质子浓度最高增加至原来的49倍。紫外-可见分析显示，发色团迅速衰减，40分钟内去除率分别达到88%和94%。双相动力学表明，反应从自由基通量控制区间转变为传输影响区间。荧光和拉曼光谱证实了瞬态氧化中间体的形成以及 π共轭结构的逐步破坏，阐明了等离子体驱动的氧化碎裂机制。

1- 引言

纺织、印刷和制药业排放的偶氮染料因其复杂的芳香族结构、较高的稳定性，以及在不完全降解过程中可能形成有毒中间产物，对环境构成重大威胁。传统的物理化学处理和生物处理往往矿化效率有限，还可能造成二次污染，因此人们开始研究能够产生高活性物种、有效降解污染物的高级氧化过程（AOPs）。在新兴的高级氧化过程中，非热常压等离子体（APP）技术在水处理领域展现出巨大潜力，因为它们无需外加化学添加剂，即可原位生成羟基自由基、臭氧和过氧化氢等活性氧和氮物种（RONS）[1,2]。近期研究表明，通过控制活性氧和氮物种的生成并增强界面传质，等离子体高级氧化过程可快速降解染料废水和抗生素废水[3,4]。常压等离子体射流的降解效率已被证明强烈依赖于运行参数和等离子体–液体耦合[5]。此外，对脉冲等离子体条件下染料降解动力学的比较研究揭示了反应机制从自由基主导区间向扩散控制区间的转变[6]。

等离子体活化水（PAW）和等离子体射流已被证明是高效的氧化介质，可降解包括染料、药物和持久性污染物在内的多种有机污染物；通过反应器设计和运行参数，可调控活性物种谱 [1,4]。Lamichhane 等人近期报道，利用等离子体射流产生的气泡可增强染料降解；正如光谱分析所证实的，•OH 扩散的改善显著提高了染料分子的去除效率并促进其结构转化 [7]。

尽管取得了这些进展，大多数研究仍主要关注总体脱色或整体去除指标，对中间产物形成或分子碎裂途径的机制认识有限。此外，尽管常压等离子体射流和介质阻挡放电系统已得到广泛研究，但仍有必要采用综合光谱诊断，探究等离子体诱导的溶液酸化、活性物种动态与处理过程中复杂染料发色团结构破坏之间的关联 [1,8,9,10]。反应器几何结构和等离子体–液体相互作用模式对于物种传输、界面耦合和传质效率至关重要。采用浸没电极或气泡增强条件的等离子体射流，可强化电荷转移并促进活性物种渗透至液体主体。然而，在结构复杂的偶氮染料逐步氧化碎裂研究中，这些方法尚未得到充分探索 [7,11,12]。

本研究系统探究了两种结构相关的偶氮染料 MS16 和 MS17 的降解过程，如图 1 所示。研究采用配置为等离子体-液体放电模式的大气压氩等离子体射流。本研究的创新之处在于：(i) 使用配备浸入式对电极的等离子体射流，以增强活性物种和电场的传递

耦合；(ii) 定量关联等离子体诱导的酸化与降解动力学；(iii) 监测瞬态荧光增强和光谱位移，将其作为中间氧化态的指示信号；(iv) 提供芳香共轭结构破坏和氧官能化的拉曼光谱证据。通过比较这两种密切相关分子结构的降解行为，我们阐明了取代基化学如何影响等离子体驱动的氧化途径，从而增进优化等离子体系统以实现可规模化废水处理所需的基础认识。

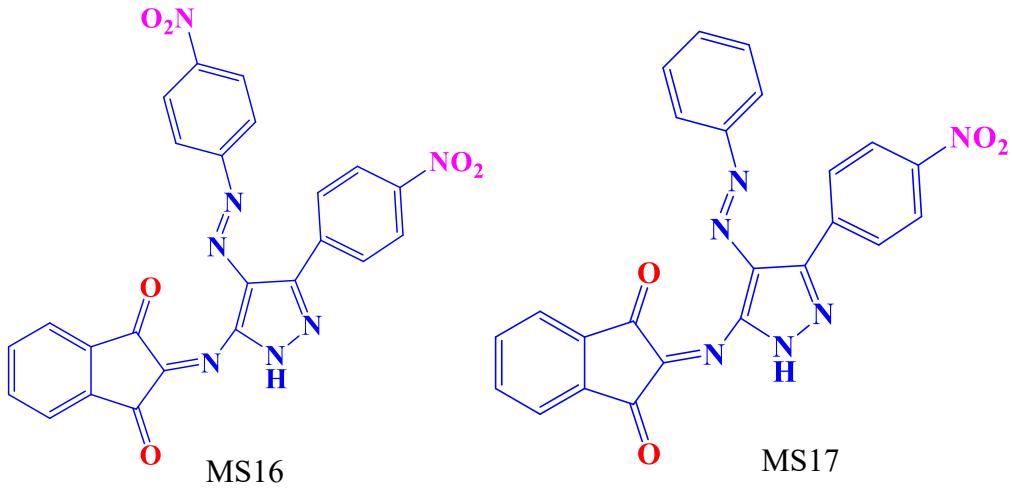

图 1。MS16 是 (*E*)-2-((3-(4-硝基苯基)-4-((4-硝基苯基)二氮烯基)-1H-吡唑-5-基)亚氨基)-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮，MS17 是 (*E*)-2-((3-(4-硝基苯基)-4-(苯基二氮烯基)-1H-吡唑-5-基)亚氨基)-1*H*-茚-1,3(2*H*)-二酮。

2- 大气压等离子体射流（APPJ）系统

图2展示了用于降解液体介质中有机染料的大气压等离子体射流（APPJ）系统的实验构型。高电压（HV，4 kV，脉冲频率30 kHz）施加于集成在等离子体射流组件中的驱动电极，而对电极浸没在染料溶液中，形成等离子体-液体放电构型。氩（Ar）作为工作气体，以1 L·min⁻1的受控流速使用，并通过射流喷嘴朝向液体表面注入。施加高电压后，在大气压下生成非热等离子体羽流，并沿氩气流动方向传播。等离子体羽流冲击液体表面，形成局部等离子体–液体相互作用区。电场通过浸没式电极延伸至主体溶液中，从而增强溶液内的电荷转移和活性物种生成。染料溶液通过在温和加热条件下将有机染料溶解于醇中制备，以确保完全溶解。随后，用去离子水稀释浓缩溶液，以在等离子体处理前获得所需的工作浓度。在液相中，等离子体–液体相互作用会生成多种活性氧和氮物种（RONS），包括羟基自由基（•OH）、过氧化氢（H2O2）、超氧阴离子（O2•⁻）以及其他氧化中间体。这些物种扩散至主体溶液中，启动对

染料分子的氧化降解。液体中的示意箭头表示由气体注入以及等离子体–液体界面处的局部加热所引起的对流和混合，这些作用促进传质并增强降解动力学。总体而言，该系统作为一种等离子体驱动的高级氧化工艺（AOP）运行，其中在气相和界面处生成的活性物种在染料分解过程中发挥主导作用。

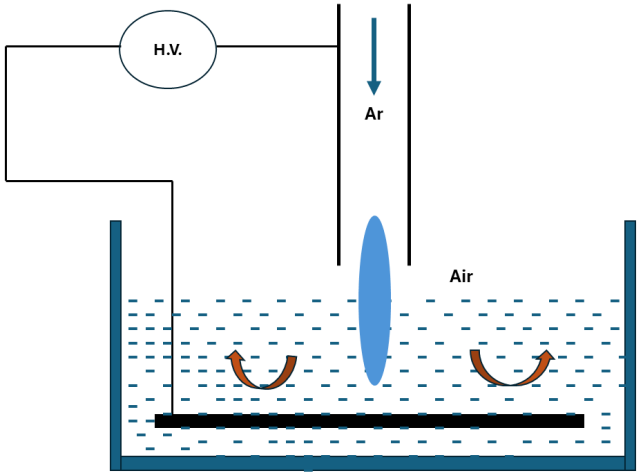

图 2. 染料降解用大气压等离子体射流反应器示意图

3- 大气压处理过程中的等离子体诱导酸化

在常压氩等离子体射流处理过程中，溶液pH的变化表明两种染料体系（MS16和MS17）均发生显著酸化。如图3所示，MS16的pH从t = 0 min时的6.34逐渐下降，在30 min时降至最低值4.65，随后在40 min时略微稳定于4.70。相比之下，MS17初期下降更为急剧，在前20 min内从6.18降至5.02，在30 min时达到最低值4.75，随后在40 min时略升至4.90。为量化酸化程度，将pH值转换为质子浓度。对于MS16, $[H^+]$ ，在30 min时从4.57 × 10^{-7} M增至2.24 ×10^{-5} M，约增加49倍。对于MS17, $[H^+]$ ，从6.61 × 10^{-7} M增至1.78 × 10^{-5} M，约增加27倍。尽管MS17在处理初期酸化更快，但MS16最终表现出更大的净质子积累。所观察到的酸化是环境空气条件下等离子体–液体相互作用的典型特征。等离子体中产生的高能电子和激发态氩物种（Ar*）在气液界面附近引发涉及O2、N2和H2O的解离与激发过程。这些反应生成活性氧和氮物种（RONS），包括O、$O_2^{\bullet-}$、•OH、NO、NO2、O_3，以及H2O2、HNO2和HNO3等次级物种。

NO的溶解与水合$_x$物种在液相中导致亚硝酸和硝酸的形成，而羟基自由基的复合则生成过氧化氢。这些酸性物种的累积形成导致质子逐步释放和溶液酸化。

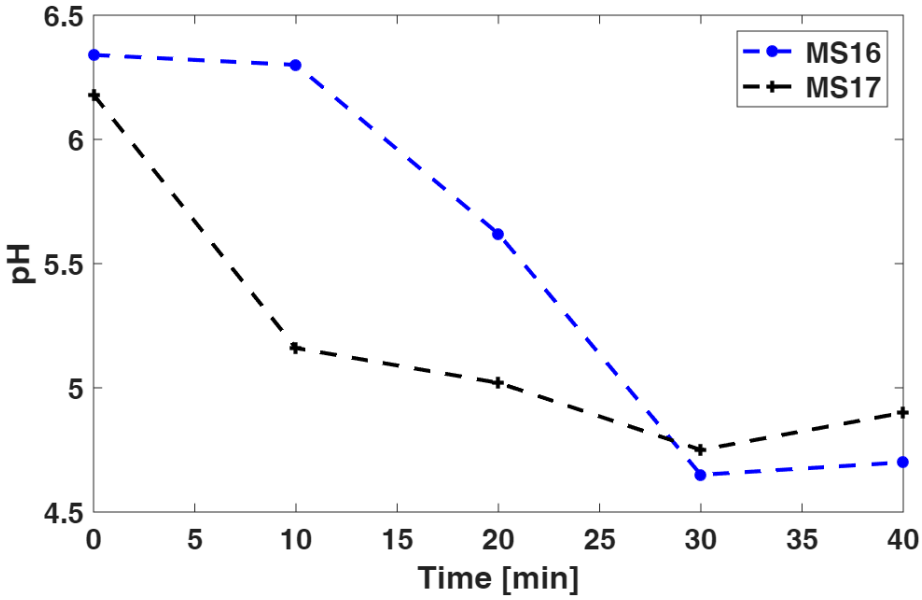

图3。常压氩等离子体射流处理 MS16 和 MS17 染料溶液过程中 pH 的变化。

pH 随时间的变化呈现出两个动力学阶段。在最初的 10–20 分钟内，界面处活性氧和氮物种的快速生成占主导地位，导致 pH 急剧下降。这一阶段受等离子体驱动的自由基生成及其向液相中的传质控制。约 30 分钟后，系统趋近准稳态，此时活性氧氮物种的形成速率与溶液中的复合、扩散损失和化学消耗相平衡。两种染料在 30 分钟后出现的 pH 轻微上升，可能反映了部分中和、染料分子或降解中间产物的缓冲作用，或与 $NO2^-$、$NO3^-$ 和 H2O2 等累积物种相关的平衡效应。

MS16与MS17截然不同的酸化曲线表明，分子结构会影响等离子体-液相化学。MS17更快的初始pH下降表明其对进入的自由基具有更高的反应活性，或初始缓冲能力较低。相反，MS16更大的总体质子积累意味着持续的产酸反应，或次级氧化途径存在差异。官能团、可电离取代基和聚集行为的变化可能调节自由基清除效率和界面反应动力学。这些结果表明，等离子体诱导酸化并非仅仅是次级效应，而是降解环境的一个组成部分。质子浓度的大幅增加（最高接近两个数量级）增强了氧化和水解过程，

可能加速染料分子的发色团断裂和结构修饰。总体而言，大气压氩等离子体处理通过气液界面处活性氧氮物种的形成产生显著酸化，且该过程的幅度和动力学强烈依赖于染料特有的化学性质。

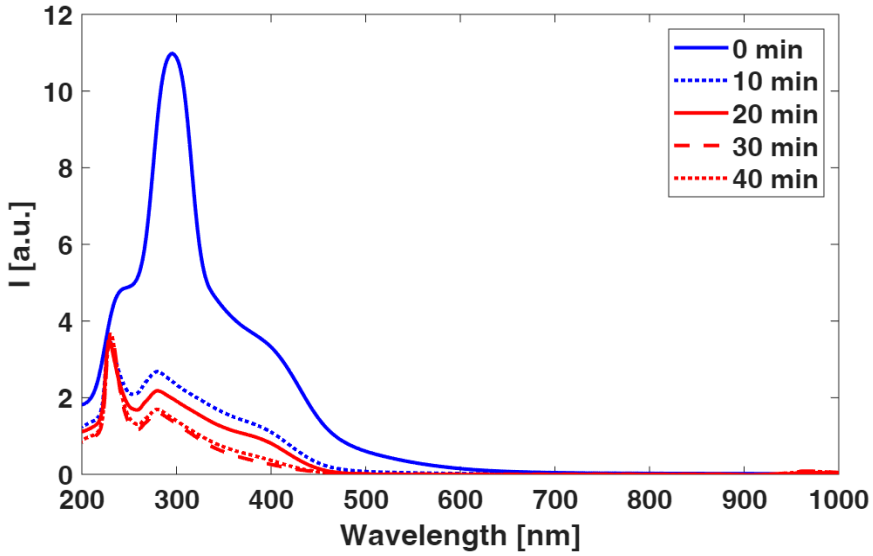

图 4。 时 间分辨紫外-可见吸收光谱，展示 MS16 的降解 .

4- 等离子体辅助氧化降解与动力学分析

通过监测 MS16 和 MS17 紫外-可见吸收光谱随时间的变化，评估了它们在常压氩等离子体射流处理下的降解行为。如图 4 和图 5 所示，随着处理时间延长，特征吸收带显著且持续减弱，清楚表明发色体系逐步遭到破坏。两种染料均显示出三个主要吸收区域：(i) ~290 nm 附近的强吸收带，归因于芳香环和扩展共轭骨架内的 π→π* 跃迁；(ii) ~230 nm 左右的高能吸收带，与取代苯基和杂芳香基团的 π→π* 跃迁有关；(iii) 可见光区域的吸收带，MS16 的中心位于 ~410 nm 附近，MS17 的中心位于 ~454 nm 附近，对应于造成染料着色的偶氮（–N=N–）发色团。

经等离子体暴露后，所有吸收带的强度均稳步下降，可见光区既无明显红移，也未形成新的稳定吸收特征。可见光区偶氮吸收带的快速衰减直接证明了–N=N–键断裂，以及π共轭体系随之崩塌。由于偶氮染料的强烈颜色源于跨越芳香–偶氮–芳香骨架的电子离域，偶氮键的破坏会导致立即脱色。与此同时，紫外吸收带（~290 nm和~230 nm）的逐步减弱表明，降解已超出简单的发色团断裂，还包括对芳香环和杂环（吡唑）单元的氧化修饰。持久性次级吸收峰的缺失表明，稳定的芳香族中间体

并未大量积累，从而支持广泛氧化碎片化而非部分结构重排的机制。这种光谱演变与等离子体驱动高级氧化过程一致，其中高能电子、激发态氩物种（Ar*）以及界面生成的活性氧和氮物种（RONS）——包括 •OH、O、O2•⁻、O₃、H2O2和NO_x衍生物种——共同攻击染料分子。在这些氧化剂中，羟基自由基（E° ≈ 2.8 V）对芳香族化合物表现出接近扩散控制的反应活性，促进羟基化、电子夺取和偶氮键断裂。这些反应逐步缩短有效共轭长度，并拆解发色团骨架。

总体而言，可见光和紫外吸收带的共同减弱证实，等离子体处理会诱导逐步氧化降解：首先发生偶氮键断裂，随后芳香族和吡唑基团发生羟基化与碎片化。未发现长寿命发色中间体，表明该过程会进一步生成尺寸更小、吸收较弱或不吸收的碎片，这与深度氧化转化相符，而非表面漂白。

4.1. 光谱演变

两种样品在290 nm处的主吸收带强度在40分钟处理期间均显著降低。样品MS16 **s**呈现出持续下降趋势，反应结束时残余吸光度约为其初始值的12%（C/C_0 = 0.12）。MS17表现出更优异的催化动力学特性，吸光度在前5分钟内迅速下降。到40 min时，特征紫外信号几乎完全消失，表明发色团的有效断裂，以及有机污染物可能矿化为无色中间体。UV–Vis spectroscopy仍是监测等离子体驱动染料降解系统中发色团断裂的主要工具。等离子体和紫外辅助高级氧化研究中也报道了类似的特征偶氮吸收带快速衰减现象，其中λ_{max} 强度的降低与芳香环断裂和π-共轭结构破坏相关[11,12]。可见光区域未出现新的稳定吸收带，表明体系发生了持续矿化，而非形成持久性芳香族中间体，这与非热等离子体氧化系统中的研究结果一致[6]。

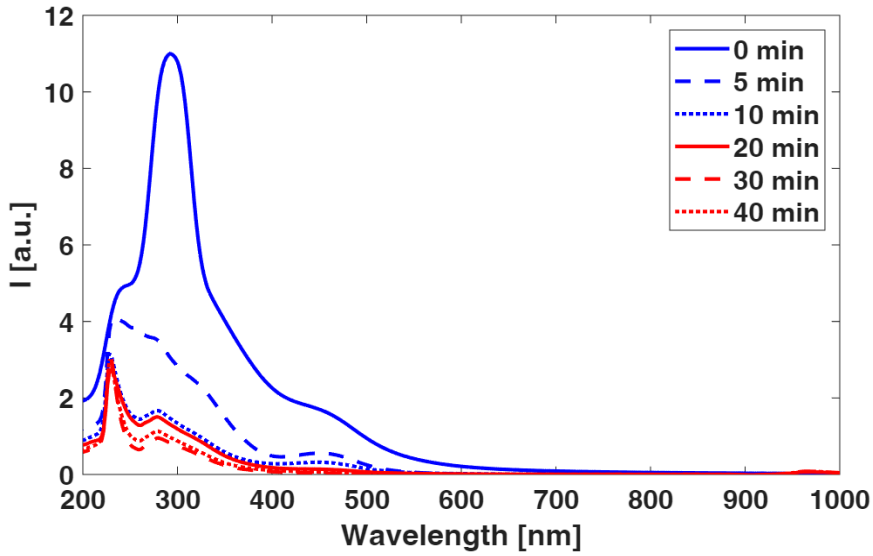

图5。 突出显示 MS1 降解过程的时间分辨紫外-可见吸收光谱 7.

4.2. 降解动力学比较

为进一步量化降解效率，绘制了相对浓度（C/C_0）随时间的变化曲线（图6和表1），其中C_0为初始浓度（$C_0=0.5\times10^{-3}$ M），C为不同时间下的浓度，通过比尔-朗伯定律[13-17]测定。

表（1）。染料去除效率。

参数	MS16	MS17
初始 C/C_0 (0 分钟)	1.00	1.00
10 分钟时的 C/C_0	0.29	0.17
最终 C/C_0 （40 分钟）	0.12	0.06
总效率（%）	88.0%	94.0%

如图6所示，两个样品均呈现双相降解曲线：初期快速衰减，随后进入较慢的渐近阶段。与MS16（降解88%）相比，MS17（降解94%）性能的提升可归因于前10分钟内更高的反应速率。就MS17而言，浓度在10分钟内骤降至$C/C_0 = 0.17$，而MS16则需要近20分钟才能达到相近的降解水平。

4.3. 反应机制解析

在MS17中观察到的加快降解速率表明，活性氧物种（活性氧物种）的生成更为高效，例如羟基自由基•OH或超氧阴离子（O2•⁻）。过程中在可见光范围或紫外范围内未出现显著的新吸收带，表明染料分子很可能正在发生彻底分解，而非转化为稳定的芳香族二次副产物。

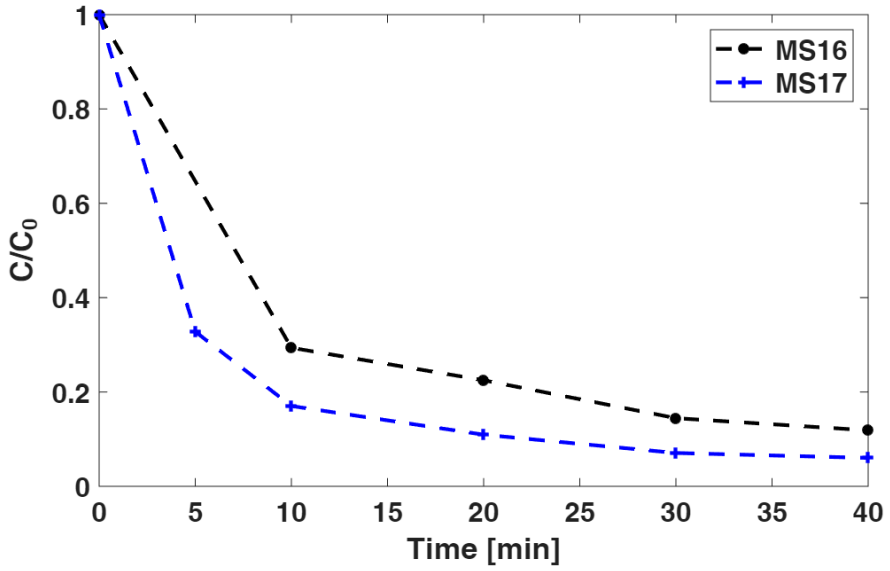

图6。 根据比尔-朗伯定律确定的归一化浓度（C/C_0）随时间的变化。

5. 等离子体处理过程中的荧光演变

MS16和MS17在图7中的荧光光谱在大气压氩等离子体暴露期间呈现显著的时间演变。在这两种体系中，未经处理的样品（0 min）在整个光谱范围内发射强度最低，而经等离子体处理的样品荧光逐渐增强，并在约30 min时达到最大值，随后在40 min时略趋稳定或稍有下降。对于MS16，荧光强度从10 min到30 min急剧上升，达到最大值（~6.7 × 10 3 a.u.），随后在40 min时适度下降。MS17也呈现类似但不太明显的趋势，在30 min时达到最大强度~4.6 ×103 a.u.，之后基本趋于稳定。总体而言，在相近的处理条件下，MS16的发射强度显著高于MS17。除了强度变化外，两种染料的发射峰值也出现了可测量的蓝移，从未经处理时的~486 nm移至等离子体暴露后的~425–430 nm。这一位移表明发色团发生了化学修饰，而非简单的浓度效应。紫移与有效π-共轭长度缩短，或形成电子结构发生变化的氧化片段相一致。荧光增强持续至30 min这一现象值得注意，因为母体染料的简单降解通常会导致发射强度降低。相反，观察到的增强表明，等离子体处理诱导了氧化转化途径，进而形成

具有更高量子产率的新型荧光物种。活性氧和氮物种（RONS）由环境空气中的氩等离子体射流产生（例如，•OH、O、NO_x、H2O2），可能会攻击染料分子，生成部分氧化或碎片化产物，同时保留或增强其发光特性。由于能够灵敏地检测细微的结构修饰，荧光光谱法日益广泛地用于追踪水相体系中有机污染物的氧化转化[18]。等离子体诱导的氧化过程可在完全碎片化之前生成电子结构发生变化且量子产率提高的中间物种。在有机污染物的高级氧化过程中，也观察到了类似的荧光先增强后猝灭现象，这反映了发光中间体的连续生成与破坏[10]。

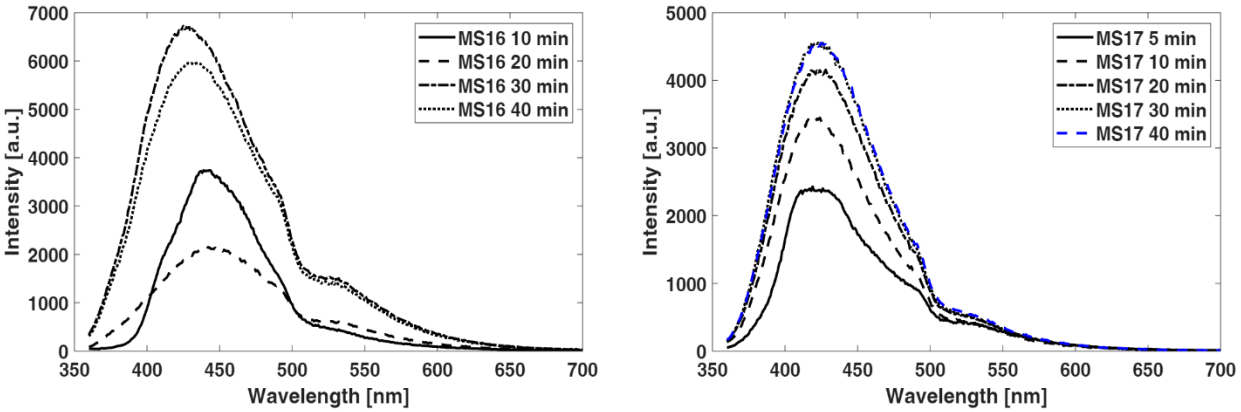

图7。 MS16（左）和 MS17（右）在不同大气压氩等离子体处理时间下记录的荧光光谱。

溶液同时发生的等离子体诱导酸化进一步支持了这一解释。pH 值降低会促进官能团质子化，并改变染料分子或其降解中间产物中的电子分布。质子化物种通常会表现出不同的辐射/非辐射衰减速率，这可能促成中间处理时长下观察到的荧光强度增强。40 min 时强度略有下降，表明最初形成的荧光中间体开始过度氧化或进一步碎片化，生成更小、发光较弱或不发光的物种。因此，荧光变化反映了两个相互竞争的过程：(i) 形成高发光效率的氧化中间体；(ii) 长时间暴露后这些中间体进一步降解。相比之下，MS16 的荧光增强幅度高于 MS17，这表明其更易受等离子体作用而形成发光产物，或两者在分子结构、共轭稳定性或溶剂相互作用方面存在差异。尽管定量结果不同，两种染料遵循相同的机理趋势：等离子体暴露最初会促进荧光转化产物的形成，随后在处理时间延长时逐渐发生过度降解。总体而言，荧光、紫外-可见降解和 pH 结果共同表明，大气压等离子体并非仅通过直接破坏染料来淬灭其发射。相反，它会诱导逐步化学转化，在最终分解之前生成瞬态荧光物种。这一现象凸显了其复杂性

氧化碎裂、质子化效应与等离子体–液界面化学在染料处理过程中的相互作用。

6. 沉淀物的拉曼光谱

拉曼光谱能够从分子层面洞察等离子体氧化过程中发生的结构重组。对经等离子体处理的水相体系进行实时拉曼监测，已证明其能够解析芳香键断裂、羰基形成及氧官能化的动态过程 [19]。近期将拉曼光谱与动力学建模相结合的研究进一步证实，该方法能够有效量化非热等离子体暴露下的偶氮染料碎裂途径 [20]。拉曼光谱为等离子体诱导的染料分子结构修饰提供了直接证据。随着等离子体暴露时间增加，光谱在与芳香共轭和官能团化学相关的振动区域呈现显著变化。轻度处理的样品在 1580– 1620 cm^{-1} 区域出现强而相对尖锐的谱带，这是扩展 π-共轭体系中芳香 C=C 伸缩振动模式的特征；同时，在 1200–1350 cm^{-1} 范围内出现归属于 C–H 弯曲以及 C– C/C–O 伸缩振动的谱峰。随着等离子体处理时间延长，这些芳香谱带逐渐变宽且强度减弱，表明共轭骨架受到破坏，芳香性部分丧失。与此同时，1200–1300 cm^{-1} 区域呈现轻微的向上位移（≈10–20 cm^{-1}）和相对强度增强，这与含氧官能团的引入相符。~1700 cm^{-1} 附近谱峰的出现或增强，进一步支持羰基（C=O）的形成，为氧化转化提供了明确证据。

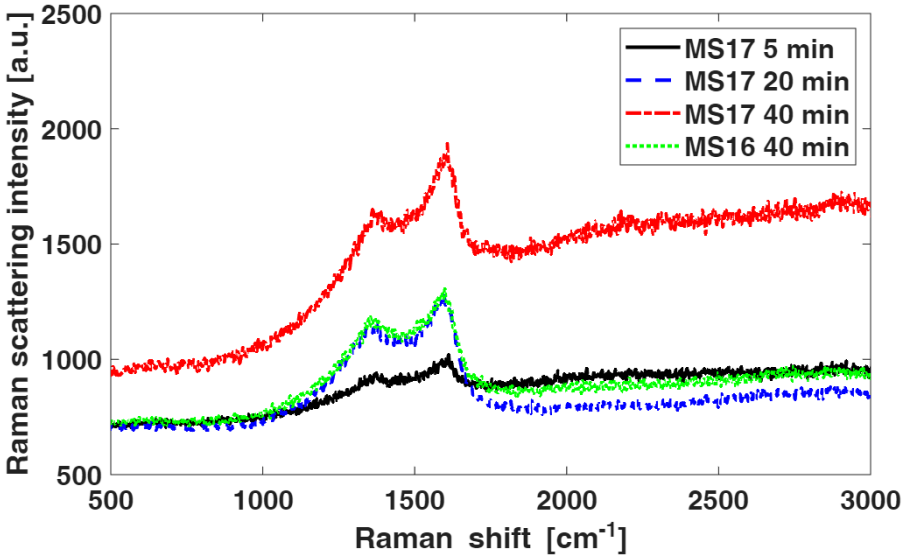

图 8。 MS16 和 MS17 经大气压氩等离子体处理不同时间后的拉曼光谱。

这些光谱变化与等离子体生成的活性氧和氮物种（RONS），包括 ·OH、O_3 和 NO_x 的作用相符；这些物种会攻击芳香环，

诱导羟基化和羰基形成，并促进 π-体系的碎片化。芳香族 C=C 伸缩振动带逐渐减弱，反映出共轭片段缩短或断裂，这与观察到的荧光发射蓝移以及与发色团降解相关的紫外-可见吸光度降低一致。此外，溶液同时发生酸化，支持了氮氧化物种（例如 HNO_2、HNO_3）的形成，进一步印证了拉曼数据推断的氧化环境。总体而言，振动演变证实，大气压等离子体处理促使染料分子逐步氧化并发生结构重组，而后才出现广泛碎片化。观察到的光谱演变与此前报道的基于拉曼的等离子体驱动有机物降解机理分析一致；在这些分析中，芳香族 C=C 谱带逐渐减弱并出现羰基相关特征，表明发生了氧化碎裂和部分矿化[19,20]。

7. 等离子体–液体反应机制与耦合动力学–传输模型

大气压氩等离子体射流会产生非热电子群，可引发电子碰撞解离和激发反应。生成活性氧物种（ROS）的主要等离子体相反应如下：

$$e + Ar \rightarrow Ar^* + e \quad (1)$$
$$e + O_2 \rightarrow 2O + e \quad (2)$$
$$e + H_2O \rightarrow \bullet OH + H + e \quad (3)$$
$$Ar^* + H_2O \rightarrow \bullet OH + H + Ar \quad (4)$$

这些反应会生成短寿命自由基（•OH、O）和长寿命氧化剂，随后它们会与液相发生相互作用。自由基生成速率受电子密度（n_e）、电子温度（T_e）和局部气体组成的影响。在射流冲击引发的漂移驱动渗透、扩散和对流共同作用下，等离子体中生成的活性物种穿过气液界面。物种 i 的界面通量 J_i 可表示为：

$$J_i = k_L (C_i^* - C_i) \quad (5)$$

其中，k_L 为液侧传质系数，C_i^* 为界面平衡浓度，C_i 为主体浓度。具有代表性的水相反应包括：

$$O + H_2O \rightarrow 2\bullet OH \quad (6)$$
$$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2 \quad (7)$$
$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \quad (8)$$

等离子体射流动量会引发局部对流和流体动力学扰动，从而增强自由基渗透深度，并促进近表面液层内的混合。

在液体主体中，染料降解主要由羟基自由基驱动：

$$\bullet OH + Dye \rightarrow Dye\bullet + H_2O \quad (9)$$

次级自由基化学包括：

$$O_2 + e_{aq}^- \rightarrow O_2\bullet^- \quad (10)$$

$O_2^{\bullet-} + H^+ \leftrightarrow HO_2^{\bullet}$ (11)

$O_2^{\bullet-}$ 与 $HO_2^{\bullet}$ 之间的平衡依赖于pH，并与等离子体诱导的酸化动态耦合。

染料浓度 C(x, t) 的时空演化由下式决定：

$$\partial C/\partial t = D\nabla^2 C - u\,\partial C/\partial x - k_{OH}[\bullet OH]C - k_{O3}[O_3]C - k_{H2O2}[H_2O_2]C \quad (12)$$

其中，D 为扩散系数，u 为等离子体射流冲击所诱导的对流速度，k_{OH}、k_{O3} 和 k_{H2O2} 为二级速率常数。此处，模型考虑了分子扩散、等离子体诱导对流、非线性均相反应、自由基复合动力学，以及等离子体至液相的界面活性物种通量。

羟基自由基平衡、臭氧传输、过氧化氢平衡和质子传输表示如下：

$$\partial[\bullet OH]/\partial t = D\nabla^2[\bullet OH] - u\,\partial[\bullet OH]/\partial x - k_{OH}[\bullet OH]C - k_{rec}[\bullet OH]^2 \quad (13)$$

$$\partial[O_3]/\partial t = D\nabla^2[O_3] - u\,\partial[O_3]/\partial x - k_{O3}[O_3]C \quad (14)$$

$$\partial[H_2O_2]/\partial t = D\nabla^2[H_2O_2] - u\,\partial[H_2O_2]/\partial x + (1/2)\,k_{rec}[\bullet OH]^2 - k_{H2O2}[H_2O_2]C \quad (15)$$

$$\partial[H^+]/\partial t = D\nabla^2[H^+] - u\,\partial[H^+]/\partial x \quad (16)$$

等离子体-液体界面（x = 0）处的边界条件：

$-D\,\partial[\bullet OH]/\partial x = J_{OH}$, $-D\,\partial[O3]/\partial x = J_{O3}$, $-D\,\partial[H^+]/\partial x = J_H$, $\partial C/\partial x = 0$，以及

$\partial[H_2O_2]/\partial x = 0$。底部边界（x = L）处：$\partial[\varphi]/\partial x = 0$ （适用于所有物种），其中 $\varphi \in \{C,[\bullet OH], [O_3], [H_2O_2], [H^+]\}$。初始条件（时间 t=0 时）：C(x,0) = C0，OH(x,0) = 0，O3(x,0) =0，H2O2(x,0) = 0，$H^+(x,0) = H_0$。动力学与传输参数见表（2）。

表（2）。反应–扩散模型中使用的动力学与传输参数（25 °C，水相）。

参数	数值（含单位）	参考文献
k_{OH}	1.0×10^9 M^{-1} 秒$^{-1}$	[21]
k_{O3}	5.0×10^5 M^{-1} 秒$^{-1}$	[22]
k_{H2O2}	1.0×10^{-2} M^{-1} 秒$^{-1}$	[23]
k_{rec}	5.5×10^9 M^{-1} s^{-1}	[21]
D（染料）	5.0×10^{-10} m^2 s^{-1}	[24]
D_{OH}	2.8×10^{-9} 米2 秒$^{-1}$	[24]
D_{O3}	2.0×10^{-9} m2 s^{-1}	[24]
D_{H2O2}	1.5×10^{-9} m2 s^{-1}	[24]
D_{H+}	9.3×10^{-9} m2 s^{-1}	[24]

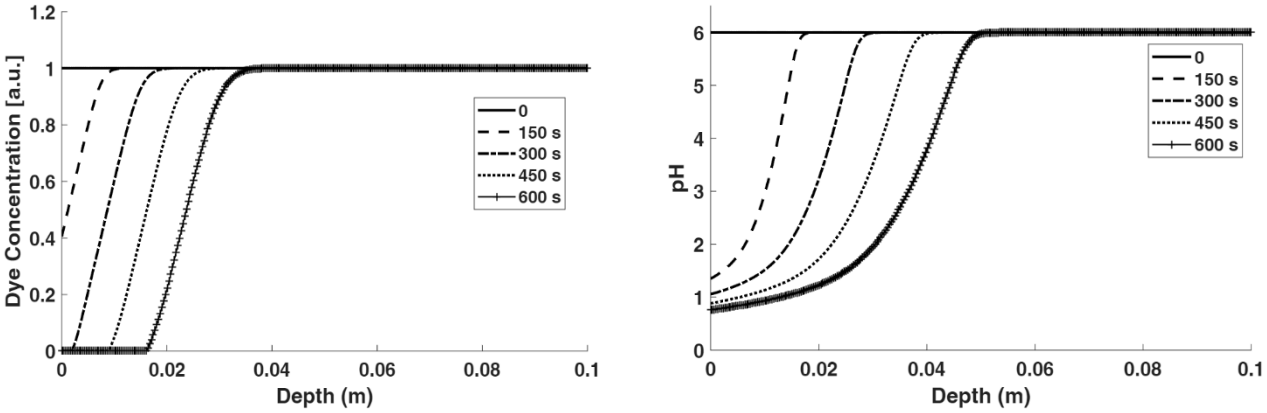

图 9。 耦合反应-扩散-对流模型预测的染料浓度和质子浓度（pH）的时空演化。

图 9 展示了等离子体处理过程中液柱内染料浓度 $C(x,t)$和质子浓度（以 pH 表示）的时空分布模拟结果。计算假设界面羟基自由基通量恒定，为 J_{OH} =5 × 10^{-7}mol m^{-2} s^{-1} ，有效对流速度为 $u = 5 \times 10^{-5}$m s^{-1}。模型预测，浓度梯度从等离子体-液体界面（x = 0）显著形成，活性物种由此注入溶液。染料消耗始于近表面区，并随着处理时间增加逐渐向主体扩展。这一现象反映了以下因素的综合影响：(i) 较高的界面自由基密度，(ii) 向液体中的分子扩散，以及 (iii) 等离子体诱导对流传质。同时，由于等离子体生成的 NOx物种溶解并继而形成 HNO2、HNO3 及相关酸性中间体，界面附近的质子浓度不断升高。由此形成的酸化锋以类似的渗透形态向液体主体推进，但由于质子的扩散系数较高，其浓度梯度更加平缓。重要的是，模拟结果表明，降解与酸化在空间上相互耦合，但在动力学上是不同的过程。染料去除主要由局部 •OH 攻击和氧化剂传输控制，而质子积累则反映了累积的氮氧化物化学过程和质子迁移率。因此，近表面区构成了一个高反应活性的边界层，其中反应速率超过传输补给速率，这是反应主导区（局部达姆科勒数较高）的典型特征。

图10展示了在对流速度保持恒定为 u =5 × 10^{-5}m s^{-1} 时，不同设定羟基自由基通量下空间平均染料浓度和 pH 随时间的变化。J_{OH}的增加会使降解速率相应提高，从而使归一化浓度 C/C_0 呈现更陡的指数衰减。这一趋势证实，在水动力学条件固定时，染料去除直接受界面处活性氧物种可用量控制。因此，在处理初期，系统处于自由基通量控制区，此时表观一级速率常数随输入氧化剂通量而变化。相比之下，空间平均质子浓度（pH变化）

对 J_{OH}的变化仅表现出轻微敏感性。这表明酸化并非仅由羟基自由基化学主导，而是取决于氮氧化物溶解途径和次级水相平衡。因此，pH 对 J_{OH}的微弱依赖性证实，氧化染料断裂与质子积累在机理上相互独立。这些结果定量表明，调节等离子体自由基通量主要影响降解动力学，而不会显著改变整体酸化曲线。

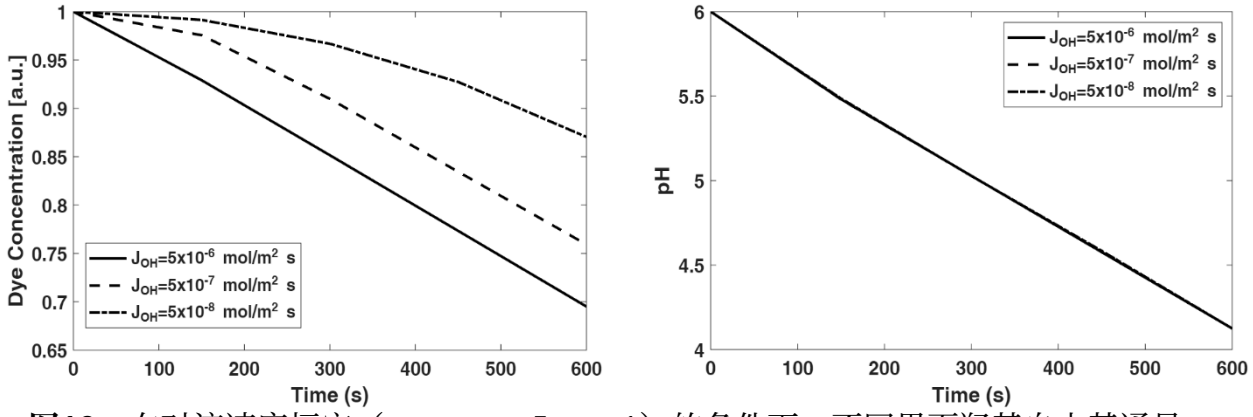

图10。在对流速度恒定（u = 5 × 10⁻5 m s⁻1）的条件下，不同界面羟基自由基通量 J_{OH} 对应的空间平均染料浓度和 pH变化。

图11通过改变有效对流速度，同时保持羟基自由基通量恒定，考察流体动力学传输对降解动力学的影响。在低对流速度下，由于界面附近形成了较高的自由基浓度边界层，降解进行得很快。在这种条件下，传质限制极小，反应速率主要由局部自由基–染料相互作用决定。这对应于达姆科勒数较大（Da ≫ 1）的反应控制区。随着对流速度增加，混合增强，使活性物种分布到主体溶液更深处，但同时缩短了界面自由基停留时间。近表面自由基密度因而被稀释，局部反应速率随之降低，导致染料浓度整体衰减速度变慢。这一变化标志着体系转向受传质影响的区域（Da → 1），其中流体动力学混合与化学反应动力学相互竞争。值得注意的是，对流速度的变化对染料降解的影响大于对质子积累的影响，这再次凸显了活性氧化剂与质子在传输特性和扩散率方面的差异。

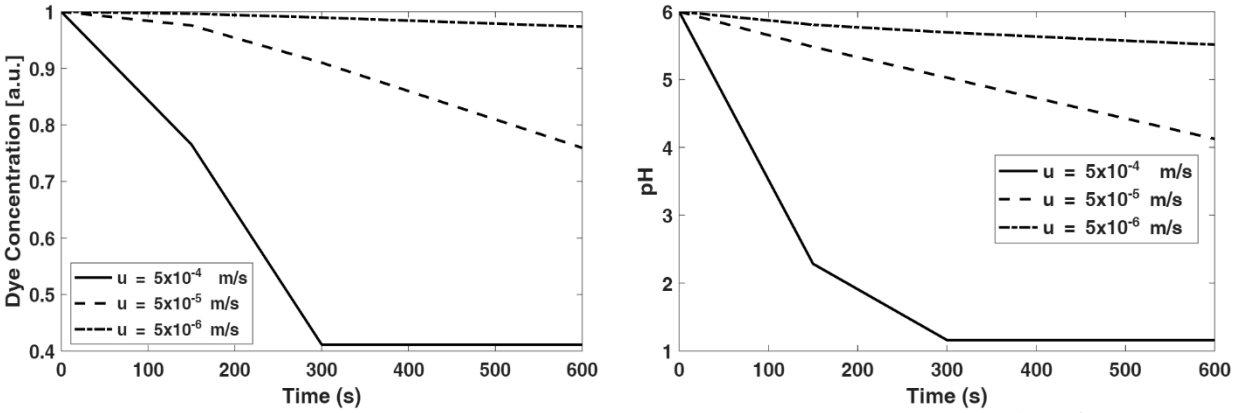

图11。 在恒定羟基自由基通量 ($J_{OH} = 5 \times 10^{-7}$ mol m^{-2} s^{-1}) 下，不同对流速度 (u) 对空间平均染料浓度和 pH变化的影响。

图9–11所示的理论结果为实验观察到的双相降解行为提供了机理依据。在初始阶段，高界面自由基通量导致反应控制的指数衰减：$dC/dt = -k_1 C$ 且 $C = C_0 \exp(-k_1 t)$，其中 $k_1 \propto J_{OH}$。在较长时间尺度下，自由基耗竭、复合损失和传质限制会降低有效氧化剂可用性，使表观速率常数变小：$dC/dt = -k_2 C$，其中 ($k_2 < k_1$)。这一转变反映了体系从自由基通量控制的氧化动态转向受传质影响的降解。因此，该模型将实验紫外-可见动力学与等离子体-液体界面传输物理相统一，为大气压等离子体反应器的放大提供了定量框架。未来工作中，应将当前的反应-扩散框架与详细的等离子体模型进行自洽耦合，以便定量估算界面自由基通量和电子驱动反应速率 [25–28]。此外，有必要扩展为纳入纳维-斯托克斯方程的二维 formulation，以考虑流体动力学扰动、湍流、尘埃和气泡诱导的混合效应；这些因素可能显著影响等离子体-液体系统中的传质和降解动力学 [29, 35]。

结论

在等离子体-液体放电构型下运行的大气压氩等离子体射流，配合浸入式对电极，可高效氧化降解两种偶氮染料（MS16、MS17），并解析耦合的化学-传输效应机制。等离子体处理营造了富含活性氧氮物种的环境，促使体系显著酸化，质子浓度最高增加至 ~49 倍，这与NOx溶解及二次水相酸生成相符。紫外-可见监测证实，发色团迅速破坏，分子发生深度转化；处理40分钟后，MS16和MS17的降解率分别达到88%和94%。降解曲线呈现明显的双相特征，表明过程从初始的自由基通量控制阶段转变为受传质影响的阶段，后者由氧化剂输送、复合损失和流体动力学混合共同主导。荧光变化（瞬态增强和蓝移）表明，氧化发光中间体先形成，随后被进一步消耗

在延长处理时间后。拉曼光谱提供了分子层面的证据，证实芳香共轭逐渐破坏并形成含氧官能团，包括羰基形成；这些结果与体系逐步氧化碎裂相符，π而非仅仅发生脱色。MS16与MS17之间的差异表明，在相同等离子体条件下，取代基化学会显著影响有效自由基攻击和中间体动力学。总之，这些结果将宏观去除指标与光谱证据支持的分子转化途径联系起来，并为反应器及操作条件优化策略提供依据；此类策略应优先实现对氧化剂通量和界面传质的控制，以推动等离子体废水处理的规模化应用。

参考文献

[1] Kooshki, S., Pareek, P., Janda, M., & Machala, Z. (2024). 通过介质阻挡放电反应器选择性地产生活性氧和氮物种以制备等离子体活化水：一种创新的调控方法及其对染料降解的影响。《水处理工程杂志》，*63*，105477。[2] Maybin, J. A., McClenaghan, L. A., Gilmore, B. F., & Thompson, T. P. (2024). 冷等离子体促进水净化。《可持续微生物学》，*1*(1)，qvae032。[3] Chen, C., Ma, C., Yang, Y., Yang, X., Demeestere, K., Nikiforov, A., & Van Hulle, S. (2023). 利用基于非热等离子体的高级氧化过程降解二级废水出水中的微污染物：自由基和分子氧化剂的作用。《水研究》，235，119881。[4] Nippatlapalli, N., & Ganta, A. (2024). 非热等离子体降解水中新兴污染物的最新进展：机制、反应器策略、集成系统及未来展望综述。《过程安全与环境保护》，*187*，1454 1470-。[5] Balkhi, S. A. A., Allabakshi, S. M., Srikar, P. S. N. S. R., Gomosta, S., Gangwar, R. K., & Maliyekkal, S. M. (2024). 揭示常压等离子体射流运行参数与抗生素废水特性变化之间的相关性。《水处理工程杂志》，*60*，105186。[6] Karimian, S., Shariat, M., & Mashayekhi, H. (2025). 深入探究非热脉冲等离子体对甲基蓝的脱色：实验与建模方法。《科学报告》，*15*(1)，32989。[7] Lamichhane, P., Acharya, T. R., Negi, M., Dahal, R., Dhakal, O. B., Kaushik, N. K., & Choi, E. H. (2024). 利用等离子体气泡增强染料降解，实现可持续环境修复。《化学圈》，362，142689。[8] Chen, H., Zhang, X., Shen, C., Wang, Y., Li, Z., Cao, B., & Wang, S. (2023). 通过增强界面传质，以反渗透工艺辅助非热等离子体降解染料废水。《化学工程科学》，*282*，119221。[9] Yin, Y., Xu, H., Zhu, Y., Zhuang, J., Ma, R., Cui, D., & Jiao, Z. (2023). 常压等离子体在水中有机污染物降解方面的应用进展。《应用科学》，*13*(23)，12631。

[10] Afzal, F., Śmiłowicz, D., Kogelheide, F., Schöne, A. L., Stapelmann, K., Awakowicz, P., & Metzler-Nolte, N. (2024). 非热等离子体导致含硒氨基酸发生化学修饰 by 非热介质阻挡放电大气压等离子体。*RSC Advances*，*14*(5 1), 38094-38104.[11] Kim, M. W., Kim, H. K., Lee, H., Kim, K., & Hong, Y. C. (2024). 工业 rial 染料废水的脱色采用水下非热等离子体系统。水处理工程 *ess* 工程，*67*，106149.[12] Ahlawat, K., Jangra, R., & Prakash, R. (2024). 采用高级氧化工艺的环保型紫外C准分子光源，可快速矿化废水中的偶氮染料。*ACS Omega*，*9*(13)，15615-15632.[13] Hijosa-Valsero, M., Molina, R., Schikora, H., Müller, M., & Bayona, J. M. (2013). Remo val 利用等离子体放电技术去除水中的氰化物。《水研究》，*47*(4)，1701- 1707.[14] Kumar, A., Škoro, N., Gernjak, W., Povrenović, D., & Puač, N. (2022). Direct and indirec t

采用冷大气压等离子体射流处理有机染料（酸性蓝25）溶液。《物理学前沿》，*10*，835635.[15] Vasikaran, E. M., Murugesan, P., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2022). 非热等离子体反应器去除水性介质中有机和无机化学残留物的性能。《静电学杂志》，*115*，103671.[16] Lin, C., Liu, Z., Zhao, Y., Song, C., Meng, F., Song, B., ... & Song, M. (2023). 氧介导的介质阻挡放电等离子体增强氯代芳香族化合物的降解。《分离与纯化技术》，*313*，123445.[17] Quispe-Quispe, A., Pérez-Falcón, L. F., Quispe-Marcatoma, J., Landauro, C. V., & Peña Rodriguez, V. A. (2024). 通过大气压等离子体放电射流去除胭脂虫染料颜色。《应用科学》，*14*(2)，680.[18] Yu, J., Cao, Y., Shi, F., Shi, J., Hou, D., Huang, P., ... & Zhang, H. (2021). 基于卷积自编码器深度学习荧光光谱，检测和识别饮用水中的有机污染物。《水》，*13*(19)，2633.[19] Lu, F., Ouyang, W., He, Y., & Wu, Z. (2023). 利用拉曼光谱实时分析系统监测非热等离子体净化水的动态过程。《水处理工程杂志》，*56*，104387.[20] Zhou, F., Chu, J., Lu, F., Ouyang, W., Liu, Q., & Wu, Z. (2025). 通过将拉曼光谱与混合机器学习模型相结合，实时监测非热等离子体对甲基橙的降解。《环境技术与创新》，*38*，104100.[21] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). 水溶液中水合电子、氢原子和羟基自由基（•OH/•O⁻）反应速率常数的批判性综述。《物理与化学参考数据杂志, *17*》(2), 513– 886. https://doi.org/10.1063/1.555805

[22] Hoigné, J., & Bader, H. (1983). 臭氧与水中有机和无机化合物反应的速率常数—I：非解离有机化合物。《水研究, *17*》(2), 173–183. https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90098-2[23] Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). 基于芬顿反应及相关化学过程降解有机污染物的高级氧化工艺。《环境科学与技术评论, *36*》(1), 1–84.[24] Haynes, W. M. (Ed.). (2016). 水中的扩散系数（第6–104页）。载于*CRC Handboo*

k

化学与物理学（第97版）。CRC出版社。[25] Elsheikh, M. G., Abdelsalam, Y., Moslem, W. M., & Shihab, M.（2024）。Ar/CF4射频电容耦合等离子体的流体模型计算。《物理学评论》，*99*（8），085607。[26] Shihab, M., Elsheikh, M. G., El-Ashram, T., & Moslem, W. M.（2021年7月）。低温电容射频氩放电模拟的最佳条件和参数研究。载于《*IOP*会议系列：材料科学与工程》（第1171卷，第1期，012007页）。IOP出版社。[27] Boudjadar, A., Bouanaka, F., & Rebiaï, S.（2022）。大气压下冷等离子体射流模型的物理现象。《物理学评论》，*97*（12），125609。[28] Hofmans, M., Viegas, P., Rooij, O. V., Klarenaar, B., Guaitella, O., Bourdon, A., & Sobota, A.（2020）。千赫兹大气压等离子体射流的表征：无靶条件下实验与模拟中放电传播参数的比较。《等离子体源科学与技术》，*29*（3），034003。[29] Semenov, I. L., Weltmann, K. D., & Loffhagen, D.（2019）。与液体接触的大气压等离子体射流输运现象的建模。《*D*辑物理学杂志：应用物理学》，*52*（31），315203。[30] Viegas, P., Slikboer, E., Bonaventura, Z., Guaitella, O., Sobota, A., & Bourdon, A.（2022）。等离子体射流物理及其与表面的相互作用：建模与实验综述。《等离子体源科学与技术》，*31*（5），053001。[31] Bruggeman, P. J., Kushner, M. J., Locke, B. R., Gardeniers, J. G., Graham, W. G., Graves, D. B., ... & Zvereva, G.（2016）。等离子体–液体相互作用：综述与研究路线图。《等离子体源科学与技术》，*25*（5），053002。[32] Reuter, S., & Hamdan, A.（2025年）。等离子体与液体——基础与应用。《等离子体过程与聚合物》，*22*（1）。[33] Mohades, S., Lietz, A. M., Kruszelnicki, J., & Kushner, M. J.（2020）。孔板中氦等离子体射流与水的相互作用。《等离子体过程与聚合物》，*17*（3），1900179。[34] Montalbetti, R., Machala, Z., Gherardi, M., & Laurita, R.（2025年）。等离子体活化水的生成与化学组成：系统综述与荟萃分析。《等离子体过程与聚合物》，*22*（1），2400249。[35] Shihab, M., & Elkamash, I. S.（2024）。电子κ分布对射频热鞘中尘埃颗粒充电的影响。《物理学评论》，*99*（8），085609。