



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202010025

中图分类号 X52

文献标识码 A

刘婧宇, 亢昕, 李东鹏, 等. ZnCo_2O_4 活化过一硫酸氢钾体系氧化降解水中吡虫啉[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1227-1241.

LIU Jingyu, KANG Xin, LI Dongpeng, et al. Degradation of imidacloprid in water by ZnCo_2O_4 activated peroxymonosulfate system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1227-1241.

ZnCo_2O_4 活化过一硫酸氢钾体系氧化降解水中吡虫啉

刘婧宇, 亢昕, 李东鹏, 孙铸宇*, 宋新山, 赵晓祥

东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620

第一作者: 刘婧宇(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 环境生物技术。E-mail: liujingyu_6326@163.com

*通信作者: 孙铸宇(1990—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 持久性有机污染物降解。E-mail: sunzhuyu@dhu.edu.cn

摘要 吡虫啉(IMI)作为第1代新烟碱类农药, 在环境中残余量大、残留时间长, 降低其在环境中的含量十分必要。采用凝胶法制备 ZnCo_2O_4 双金属氧化物催化剂, 利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FITR)及X射线光电子能谱分析(XPS)等手段对催化剂进行了表征。通过 ZnCo_2O_4 活化过一硫酸氢钾(PMS)产生 SO_4^- 降解 IMI, 考察了 PMS 用量、催化剂用量、污染物浓度、pH 及常见阴离子(Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^-)等因素对 ZnCo_2O_4 /PMS 体系中 IMI 降解的影响, 探索主要活性自由基及降解产物, 并对催化剂重复使用性能进行研究。结果表明, 在 IMI 浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 ZnCo_2O_4 投加量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 投加量为 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 体系在 60 min 可实现 95% 以上的 IMI 降解率; 随着 IMI 初始浓度的增加、体系 pH 相应增加, IMI 降解率有所下降; 在 $5\sim 30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 内, PMS 的投加量与 IMI 降解率呈正相关关系; 催化剂用量在 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时, IMI 降解率随催化剂用量的增加而增大; Cl^- 、 CO_3^{2-} 对 IMI 的降解有抑制作用, NO_3^- 无明显作用; 体系中主要起作用的自由基为 SO_4^- ; 使用 GCMS 检测到 IMI 降解产物有 5 种; 催化剂重复使用 3 次时 IMI 降解率稳定在 80% 以上。

关键词 双金属氧化物; 催化剂活化; 过一硫酸氢钾; 自由基; 氧化; 吡虫啉

吡虫啉(imidacloprid, IMI)是一种典型的新烟碱类杀虫剂, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$, 化学名称为 1-(6-氯-3-吡啶基甲基)-N-硝基亚咪唑-2-基胺, 化学结构如图 1 所示。吡虫啉属于硝基亚甲基类内吸性低毒杀虫剂, 通过作用于昆虫的神经系统致死^[1]。吡虫啉不仅对目标害虫有高效致死性, 对非目标生物也会造成严重威胁^[2-3]。随着使用量的不断增加, 吡虫啉在不同的环境介质中均有检出^[4], 开发切实有效的吡虫啉等新烟碱类杀虫剂的控制技术^[5-6], 减少其对人体的暴露非常必要。目前, 水解^[7]、光解^[8]、生物降解^[9]、氧化降解^[10-11]等技术均已被应用于吡虫啉的降解研究中。其中, 高级氧化技术通过产生强氧化性的自由基降解污染物^[12], 其具有反应迅速、降解速率快等优势, 故显示出广阔的应用前景。

高级氧化方法中常用的氧化剂主要有 H_2O_2 、 O_3 、过硫酸盐等。其中, 过硫酸盐是近年来新兴

收稿日期: 2020-10-08; 录用日期: 2021-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21906016); 国家重点研发计划(2019YFC0408604); 中央高校基本科研业务费专项资金(2232020D-25)

的高效氧化剂^[13], 其在环境温度下稳定、成本低且效率高, 并且是无害的。过硫酸盐包括过氧单硫酸盐 (PMS) 和过二硫酸盐 (PDS), 在光、热、电及过渡金属等的活化下, 会发生分解而产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[14]。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位 ($E_0=2.5\sim 3.1\text{ V}$) 高于 $\cdot\text{OH}$ ($E_0=1.8\sim 2.7\text{ V}$)^[15], 且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在水中寿命可达4 s左右 ($\cdot\text{OH}$ 的寿命一般小于 10^{-4} s)。因此, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化能力更强, 可氧化大部分有机化合物。

过硫酸盐在水中具有较大的溶解性, 且在宽pH范围内都有适用性, 因此, 在实际应用中可行性较高。近几年, 基于过硫酸盐的高级氧化技术开始被应用于农药及杀虫剂废水处理中。HAYAT等^[16]制备了CuO、CuO/BC、PyR活化过硫酸钠降解IMI, 均可以实现有效降解, 其中PyR/PS体系对IMI降解率最高, 在180 min内降解率可达86.9%。WANG等^[17]使用UV/PS和UV/PMS 2个体系去除IMI, 结果表明, 仅使用氧化剂无法有效去除IMI, 而UV/PS和UV/PMS体系对IMI的降解率分别可达94.3%和86.7%。实践证明, 基于过硫酸盐的高级氧化技术对IMI有非常好的去除效果。

过硫酸盐的活化方式较多, 其中金属离子活化由于效率高、反应条件易控制等优点被广泛使用。但均相金属离子应用时容易造成二次污染, 因此, 研究人员逐渐将目光转移至非均相复合金属氧化物上来。根据现有报道, 在过渡金属活化PMS的研究中, Co表现出优异的活化性能^[18-19]。结合Co的非均相体系活化PMS既可以实现高效率, 又可以减少金属离子溶出对环境的影响, 因此, 制备钴基双金属氧化物活化PMS降解有机污染物具有潜在的应用前景。CuCo₂O₄^[20]、NiCo₂O₄^[21]、ZnCo₂O₄^[22]等被报道具有高的电子电导率、出色的催化性能以及较好的稳定性, 并且在活化过硫酸盐降解不同种类有机污染物的研究中均有较高的降解效果^[20-22]。Fe作为一种环境友好型的过渡金属, 其活化效果在常用的过渡金属中仅次于Co。MnFe₂O₄^[23]、NiFe₂O₄^[24]等尖晶石型铁氧体具有较高的过电势和丰富的表面羟基, 在催化过程中表现出优异的性能, 同时, 铁氧体易磁性分离的优点也使其受到广泛关注^[23-24]。此外, ZnO作为一种常用的光催化材料, 被报道与其他金属氧化物复配时可以帮助于加快电子传递速率、增加活性位点, 从而提高有机物去除效果, 如CuO-ZnO等^[25]。上述双金属氧化物在活化PMS降解有机污染物方面均有报道, 但在氧化降解IMI方面研究较少, 因此, 对比几种双金属氧化物催化剂活化PMS降解IMI具有较高可行性。

基于上述研究, 本研究以IMI为目标污染物, 制备了6种双金属氧化物; 根据IMI降解率及离子溶出情况, 选取最优双金属氧化物催化剂, 并考察了其活化PMS降解IMI的效果, 探究了IMI初始浓度、溶液初始pH、催化剂投加量、PMS浓度及水中常见阴离子对IMI降解率的影响; 表征了降解过程中产生的活性自由基, 并分析了其可能的产生机理, 应用GC-MS测定了降解产物并推测了IMI降解途径, 以期双金属氧化物活化PMS修复IMI污染水体提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

吡虫啉 (IMI, 纯度 $\geq 98\%$, 阿拉丁试剂有限公司), 过一硫酸氢钾 (PMS, 纯度 $\geq 98.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司), 甲醇 (MeOH)、叔丁醇 (TBA)、六水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、三水合硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)、柠檬酸 (CA, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氨水、盐酸、氢氧化钠, 均购自上海生工试剂有限公司。实验中所用化学试剂均为分析纯, 实验用水均采用超纯水机出水。

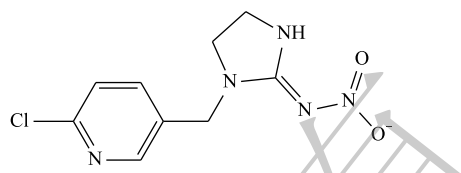


图1 吡虫啉的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of IMI

1.2 主要仪器

液相色谱仪 (Ultimate 3000, 美国); 气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010U1tra, 美国); 扫描电子显微镜 (S-4800, 日本); X射线衍射仪 (D/max-2550VB+/PC, 日本); 傅里叶红外光谱分析仪 (NEXUS-670, 美国); X射线光电子能谱分析仪 (Escalab 250Xi, 中国); 电子自旋共振 (Bruker A300, 德国)。

1.3 实验方法

1) 6种双金属氧化物及 ZnO、Co₃O₄ 的制备。6种双金属氧化物的制备采用凝胶法^[26], 以 ZnCo₂O₄ 为例: 按 $n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Zn}^{2+})=1:1$ 称取一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶于适量去离子水中, 搅拌 10 min 使其完全溶解, 形成紫色的透明溶液; 按 $n(\text{CA}):n(\text{M}^{2+})=1:1$ 称取一定量的柠檬酸, 溶于适量去离子水中。将配制好的柠檬酸溶液加入金属离子溶液中, 放于 90 °C 水浴锅中加热搅拌, 使其充分混合, 同时用氨水调节其 pH 为 9 左右, 加热搅拌至形成紫色的黏稠凝胶; 将凝胶转至 110 °C 的烘箱中干燥 12 h 得到干凝胶。将干凝胶研磨后转移至坩埚中, 于 600 °C 的马弗炉中煅烧 2 h, 得到 ZnCo₂O₄, 研磨待用。

ZnO^[27]、Co₃O₄^[28] 的制备。分别称取一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 各自溶于适量去离子水中形成溶液, 按 $n(\text{CA}):n(\text{M}^{2+})=1:1$ 称取一定量的柠檬酸溶于上述溶液; 用氨水调节溶液 pH 为 9 左右, 于 90 °C 水浴锅中加热搅拌至形成粘稠凝胶; 将凝胶转至 110 °C 的烘箱中干燥 12 h 得到干凝胶, 干凝胶研磨后于 600 °C 的马弗炉中煅烧 2 h, 分别得到 ZnO、Co₃O₄, 研磨待用。

2) 降解实验。取一定量 IMI 储备液于 100 mL 锥形瓶中, 加入适量去离子水稀释为 20 mg·L⁻¹ 的 IMI 溶液, 向溶液中加入一定量的 PMS 和 ZnCo₂O₄ 催化剂, 放于室温的水浴恒温振荡器中开始反应并计时。在预定时间内取样, 立即加入同等体积的甲醇进行淬灭, 每个实验设置 3 个平行。将混合溶液用 0.22 μm 滤膜过滤后转移至液相色谱进样瓶中, 通过 HPLC 分析样品中 IMI 浓度。

1.4 分析方法

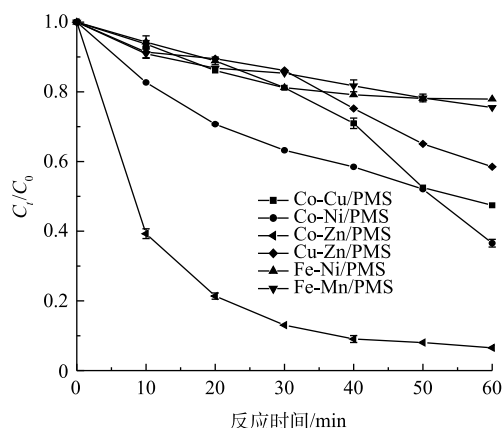
1) 催化剂表征。通过 Quanta200, pHilips 2500 扫描电镜 (SEM) 观察 ZnCo₂O₄ 的微观形貌; 采用 D/max-2550VB+/PC X 射线衍射仪 (XRD) 对 ZnCo₂O₄ 进行物相分析; 使用 NEXUS-670 傅里叶红外光谱分析仪 (FTIR) 对 ZnCo₂O₄ 的结构进行分析; 利用 Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析 ZnCo₂O₄ 表面的成分及化合态。

2) 吡虫啉检测。通过安捷伦高效液相色谱仪 (HPLC, 美国) 对吡虫啉含量进行测定。检测条件: 流动相为甲醇:水 (v:v)=45:55, 流速为 1.0 mL·min⁻¹。色谱柱为 Diomand C18 (5 μm×200 mm×4.6 mm, 赛默飞世尔), 柱温 30 °C, 进样量为 10 μL, 检测波长为 270 nm。吡虫啉在高效液相色谱中的保留时间为 6.4 min。

2 结果与分析

2.1 6种不同双金属氧化物活化 PMS 降解 IMI 效果对比

使用凝胶法制备了 6 种不同双金属氧化物催化剂, 分别为 Co-Cu、Co-Ni、Co-Zn、Fe-Mn、Fe-Ni、Cu-Zn 氧化物。在 IMI 初始浓度为 20 mg·L⁻¹, PMS 用量为 15 mmol·L⁻¹, 催化剂用量为 0.4 g·L⁻¹ 的条件下, 考察了 6 种催化剂对 IMI 的降解效果及金属离子溶出情况, 结果分别如图 2 和图 3 所示。由图 2 可以看到, Co-Zn/PMS 体系在 60 min 对 IMI 的降解率最高, 明显优于其他 5 种组合体系; Co-Ni/PMS、Co-Cu/PMS 体系对 IMI 的降解效果相比于其他 3 种非钴基金属氧化物体系而言偏好。从整体上来看, 钴基金属氧化物在活化 PMS 降解 IMI 体系中表现出较好的催化活性, 其中 Co-Zn 双金属氧化物催化活性最高。结合图 3 可见, Co-Zn 双金属氧化物在实现最高降解率的同时离子溶出较少, 因此, 后续表征和降解实验主要围绕 Co-Zn 双金属氧化物展开。



注: C_0 为IMI初始浓度; C_t 为时刻IMI浓度。

图2 6种不同双金属氧化物活化PMS对IMI的降解效果

Fig. 2 Degradation effect of IMI by PMS activated by six different bimetallic oxides

2.2 催化剂的表征

1) SEM表征。在非均相催化反应中,反应过程通常发生在固体催化剂的表面,因此,催化剂的结构对其效果有一定的影响。为研究催化剂的形貌和结构,采用扫描电镜对样品进行了分析,图4为放大50 000倍的SEM图。可以看到,催化剂粉末颗粒细小,分散均匀,晶粒致密。催化剂内部呈多孔结构,有利于增大其比表面积,从而为活化反应提供更多的活性位点,加快反应速率。在SHIH等^[29]对 $ZnCo_2O_4$ /G的SEM表征中也看到相似的晶体结构。

2) XRD表征。为确定催化剂的物质组成与晶型,对催化剂进行XRD表征,结果如图5所示。 19.00° 、 31.22° 、 36.81° 、 44.74° 、 55.57° 、 59.28° 、 66.15° 对应 $ZnCo_2O_4$ 的衍射峰,相对应的Miller指数分别为(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440),均符合立方晶型的 $ZnCo_2O_4$ 的标准卡片(NO.23-1390)。此外,在 31.73° 、 36.21° 、 47.49° 、 56.52° 、 62.80° 、 68.99° 、 69.10° 等处也有较强衍射峰,经对比符合ZnO的标准卡片(NO.36-1451),这说明制备 $ZnCo_2O_4$ 时有少量ZnO生成。KATHALINGAM等^[30]和XIE等^[31]

的研究均表明,在制备氮掺杂 $ZnCo_2O_4$ /石墨烯/聚苯胺复合材料及 $Co_2Zn_3AlO_{12}$ 催化剂时均伴有ZnO生成。ZnO作为一种有许多自由移动电子的半导体材料,其掺入可以加快电子的传递速率^[32],在一定程度上也可以活化PMS^[33-34],从而促进反应的进行。但ZnO在酸性体系中会发生溶解,对催化剂的稳定性有一定影响,在今后的研究中需进一步优化,以避免ZnO的生成。

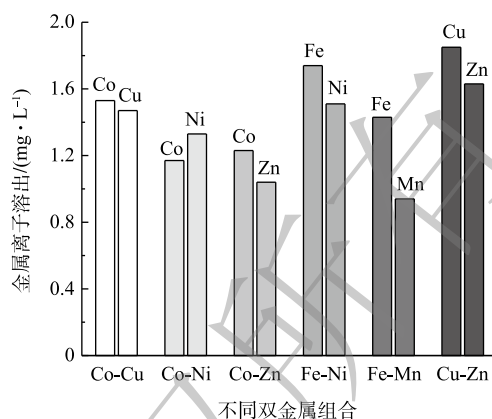


图3 6种不同双金属氧化物离子溶出情况

Fig. 3 Ions dissolution situation of six different bimetal oxide

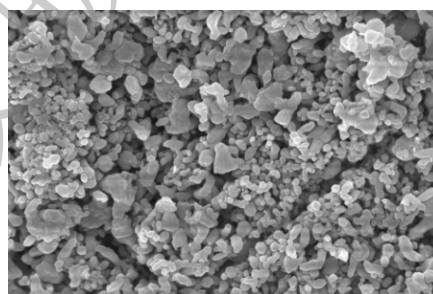


图4 $ZnCo_2O_4$ 的SEM图

Fig. 4 SEM images of $ZnCo_2O_4$ catalyst

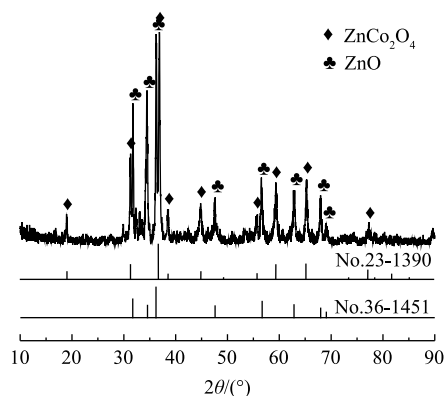
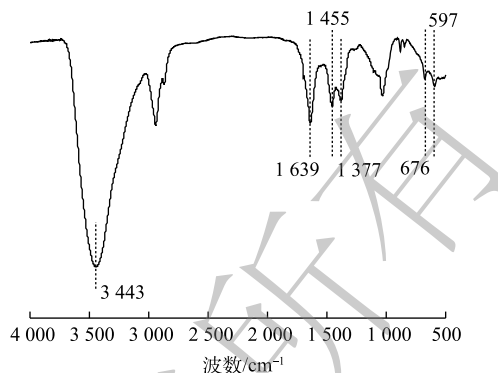


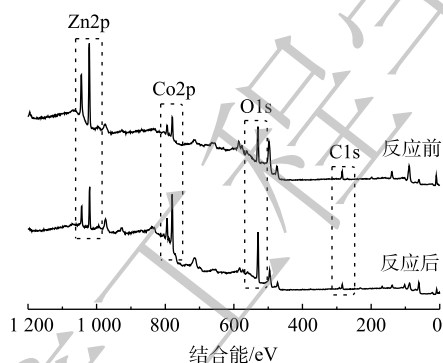
图5 $ZnCo_2O_4$ 的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of $ZnCo_2O_4$ catalyst

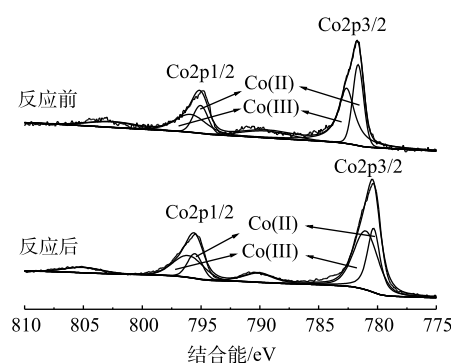
3) FTIR 表征。对催化剂的红外光谱分析结果如图 6 所示。由图 6 可见, 3443 cm^{-1} 处的吸收峰为 O—H 的特征吸收峰^[35], 这可能是由于其表面吸附水分所致; 1639 cm^{-1} 处的吸收峰是由 C=O(羰基)的伸缩振动产生; 1455 cm^{-1} 和 1377 cm^{-1} 处的吸收峰为—COOM(羧酸盐, M 为金属离子)耦合反对称和对称伸缩振动吸收峰, 该峰的存在表明作为络合剂的柠檬酸通过共价键与金属离子相连, 有助于形成交联的配位结构。参考 LI 等^[36]及 MANDAL 等^[37]的报道, 676 cm^{-1} 处的峰值归因于四面体配位金属氧化物 Zn—O 键的拉伸振动, 597 cm^{-1} 处的吸收峰归因于八面体配位金属氧化物 Co—O 键的拉伸振动。

图 6 ZnCo_2O_4 的 FTIR 谱图Fig. 6 FTIR spectrum of ZnCo_2O_4 catalyst

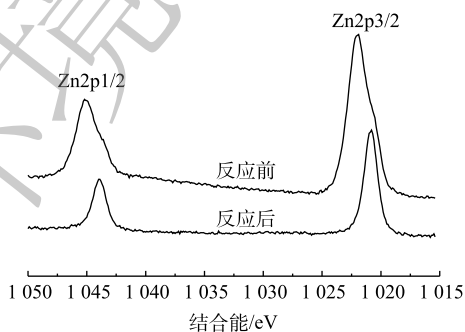
4) XPS 表征。通过 XPS 表征可以进一步理解催化剂表面的成分与化合态, 图 7 为 ZnCo_2O_4 反应前后各元素的状态。图 7(a) 所示为反应前后 ZnCo_2O_4 的总谱图, 反应前后 Zn、Co、O 均有较强的特征峰, C 元素有微弱吸收峰, 其存在可能因柠檬酸残留或吸附杂质所致。图 7(b) 为反应前后 Co2p 谱图, 反应前在 779.6 eV 和 794.9 eV 处及反应后在 780.3 eV 和 795.5 eV 均有典型的 Co2p 峰, 分别对应 Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 轨道, 反应后 Co 的结合能略有上升; 每个特征峰又对应了 Co(II) 和 Co(III) 的特征峰, 经峰面积计算, 反应后 Co(II) 的含量从 40.2% 降至 38.8%, 而 Co(III) 的含量从 59.8% 升至 61.2%。这说明 Co(II) 活化 PMS 后自身被氧化至 Co(III), 实验前后 2 种价态钴离子的含量变化较小, 也说明催化剂的重复性较好。催化剂反应前后的 Zn2p 谱图如图 7(c) 所示。可



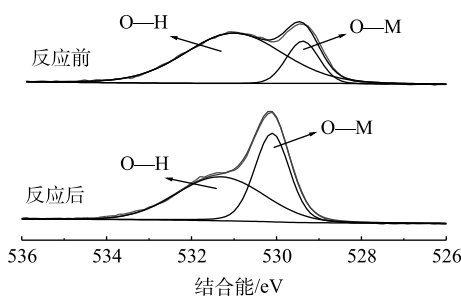
(a) X射线衍射总图谱



(b) Co2p XPS光谱图



(c) Zn2p XPS光谱图



(d) O1s XPS光谱图

图 7 ZnCo_2O_4 的 X 射线衍射能谱图Fig. 7 XPS spectra of ZnCo_2O_4 catalyst

以看到, 反应前在 1 021.9 eV 和 1 045.2 eV 处以及反应后在 1 021.2 eV 和 1 044.3 eV 处均有 2 个强峰, 分别对应了 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2}, 反应后 Zn 的结合能略有下降。图 7(d) 为 O1s 的 XPS 谱图, 由该图可见, 反应前在 529.6 eV 和 531.2 eV 处有较强吸收峰, 分别代表了 O—M(Zn 和 Co) 和 O—H^[38]。反应后 O—M 峰强度增加, 可能为部分游离金属离子被氧化所致。

2.3 ZnCo₂O₄ 活化 PMS 降解 IMI 的效果

选取 IMI 的初始浓度为 20 mg·L⁻¹, PMS 投加量为 15 mmol·L⁻¹, ZnO、Co₃O₄、ZnCo₂O₄ 投加量均为 0.4 g·L⁻¹, 考察单独 PMS、单独 ZnCo₂O₄、ZnO/PMS、Co₃O₄/PMS、ZnCo₂O₄/PMS 5 种不同体系中 IMI 的降解情况, 实验结果如图 8 所示。由图 8 可见, 单独投加 PMS 作用下, 60 min 后 IMI 的降解率仅为 5.0% 左右; ZnCo₂O₄ 单独作用时, 在 60 min 内对 IMI 几乎不能实现降解。可以推测, ZnCo₂O₄ 催化剂对 IMI 几乎没有吸附作用, 单独 PMS 对 IMI 的氧化作用很弱。根据图 8 所示, 单独 ZnO 活化 PMS 降解 IMI 的效率仅为 43.3%。依据 SHUKLA 等^[39]的研究结果, ZnO 可引发 PMS 生成 ·OH 和 SO₄⁻^[34](式 (1)), 因而对有机污染物有一定降解效果。此外, 单独 Co₃O₄ 活化 PMS 降解 IMI 的效率仅为 44.8%。根据已有研究^[40-41]可知, PMS 的活化反应通过固体催化剂表面的 Co²⁺ 及水溶液中的 Co²⁺ 共同实现(式 (2)~式 (5))。但 ZnO、Co₃O₄ 在反应中易发生金属离子流失, 因而催化效果较差。相比之下, 在 ZnCo₂O₄ 催化作用下, PMS 对 IMI 的降解效果十分显著, 可以在 60 min 内对 IMI 实现 95.3% 的降解, 这表明 Co、Zn 在一定程度上有协同作用, 可共同促进降解。



ZnO/PMS、Co₃O₄/PMS、ZnCo₂O₄/PMS 3 个体系的动力学拟合结果如图 9 所示。3 个体系下 IMI 的降解均符合拟一级降解动力学模型 ($R^2 > 0.94$)。其中, ZnCo₂O₄/PMS 体系在 60 min 内降解速率最快, 其一级动力学常数 k 值为 0.053 8 min⁻¹, 远大于 ZnO/PMS ($k=0.008 8 \text{ min}^{-1}$) 和 Co₃O₄/PMS ($k=0.009 9 \text{ min}^{-1}$) 体系。

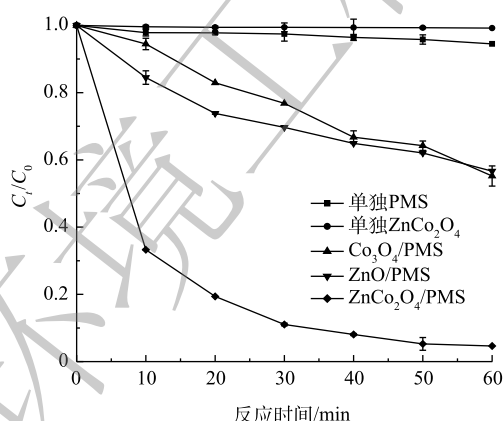


图 8 不同体系的催化活性

Fig. 8 Catalytic activity of different systems

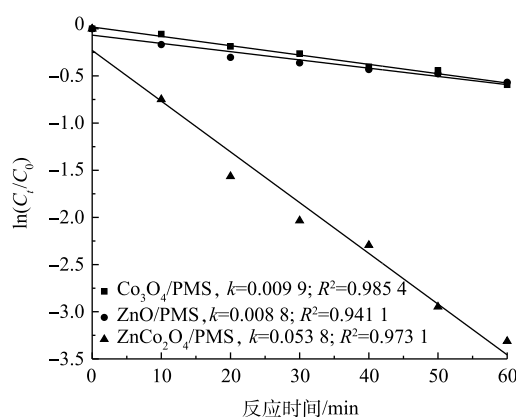


图 9 3 种不同体系下 IMI 降解一级动力学反应

Fig. 9 The first-order kinetic reaction of IMI degradation in three different systems

2.4 不同因素对 IMI 降解率的影响

1) IMI 初始浓度的影响。选取 PMS 用量为 15 mmol·L⁻¹, ZnCo₂O₄ 用量为 0.4 g·L⁻¹, 考察 IMI 初

始浓度 (10、20、30、40、50 mg·L⁻¹) 对降解效果的影响, 结果如图 10 所示。由图 10 可见, IMI 浓度为 10 mg·L⁻¹ 时, 降解 20 min 后可达 98.1% 左右, 50 min 即可实现完全降解; 增大 IMI 浓度至 20、30、40、50 mg·L⁻¹, 反应 60 min 后其降解率分别为 91.3%、70.2%、61.9%、47.6%。这说明, 随着 IMI 浓度增大, 其降解率随之降低。这是因为, 在其他反应条件相同的情况下, 体系中产生的活性自由基数量一定, 提高 IMI 的初始浓度会使过量的 IMI 分子无法与自由基接触, 从而降低了 IMI 降解率。在 SHAH 等^[42] 的研究中还提到, 污染物与其降解产物对自由基的竞争也可能会随污染物初始浓度的增加而增加, 这也是导致 IMI 去除率随初始浓度增加反而降低的原因之一。

2) pH 的影响。反应溶液的 pH 是影响 PMS 氧化降解有机污染物的重要参数。选取 IMI 的初始浓度为 20 mg·L⁻¹, PMS 用量为 15 mmol·L⁻¹, ZnCo₂O₄ 用量为 0.4 g·L⁻¹, 考察初始 pH(3.0、5.0、7.0、9.0、11.0) 对降解效果的影响, 结果如图 11 所示。由图 11 可见, 在不同的 pH 下, 60 min 内 IMI 的降解率分别为 88.6%、79.5%、77.9%、69.8%、43.3%。这表明, 随着 pH 的增加, IMI 降解率降低, 酸性条件下 PMS 的活性更高。这与 HAYAT 等^[43] 用纳米 Fe⁰ 活化 PMS 降解 IMI 结论一致, 体系在宽 pH 范围内均可以有效降解, 酸性条件下降解率最高。这是因为, pH 对体系中的自由基种类有一定的影响, 酸性条件下, PMS 产生的主要自由基是 SO₄^{-·}, 其对 IMI 的氧化能力强; 当 pH 增大时, 大量的 SO₄^{-·} 与 OH 发生反应转化为 ·OH(式 (6)), 生成的 ·OH 氧化还原电位和半衰期均低于 SO₄^{-·}^[42], 体系反应活性降低, 导致 IMI 降解率的下降。同时, PMS 在碱性条件下会以非自由基的形式自分解(式 (7)), 从而降低了 ZnCo₂O₄/PMS 体系的氧化能力, 这也是导致 IMI 降解率随 pH 的增大而降低的原因之一。

YI 等^[44] 研究发现, 加入 PMS 后可以使体系的 pH 降低到 3.1~3.5, 这与本研究结果相一致。向不同 pH(3.0~11.0) 的反应体系中加入 PMS 后, 反应最终 pH 为 2.5~2.8(图 12), 这是由于 HSO₅⁻ 被活化后生成 SO₄^{-·} 和 H⁺, 造成体系 pH 的下降(式 (8))。调节不同 pH 时, 酸性环境是通过盐酸进行调节, 本节中 pH 为 3 时 IMI 降解率最高, 但仍低于考察其他影响因素时得到

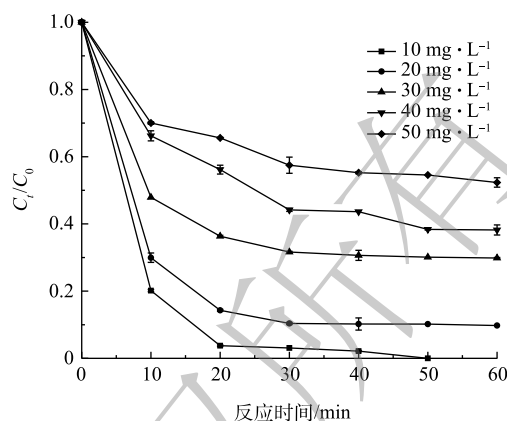


图 10 初始 IMI 浓度对降解率的影响

Fig. 10 Effect of initial concentration on IMI removal efficiency

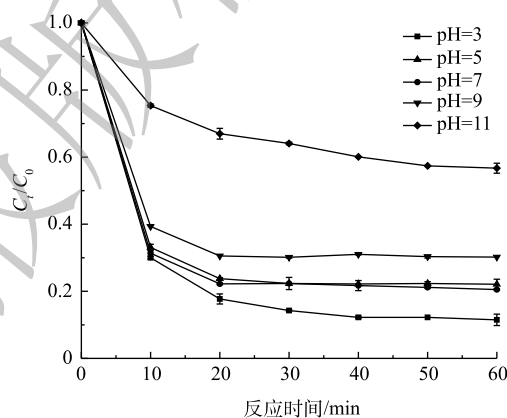


图 11 pH 对降解率的影响

Fig. 11 Effect of pH on IMI removal efficiency

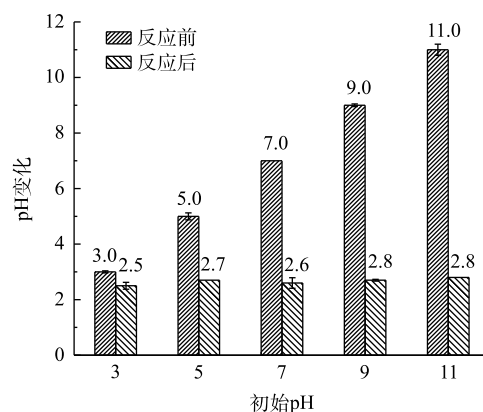


图 12 反应前后 pH 的变化

Fig. 12 Changes of pH before and after the reaction

的IMI最高降解率，这也验证了Cl⁻对体系的抑制作用，与后文探究Cl⁻对IMI降解率影响的结果吻合。



3) ZnCo₂O₄投加量对降解率的影响。选取IMI的初始浓度为20 mg·L⁻¹，PMS用量为15 mmol·L⁻¹，考察ZnCo₂O₄投加量(0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 g·L⁻¹)对降解效果的影响，结果如图13所示。由图13可见，当催化剂用量为0.1 g·L⁻¹时，IMI降解率较低，60 min只有58.6%；随着催化剂用量的增大，IMI的降解率随之增大。当催化剂用量为0.4 g·L⁻¹时，60 min后对IMI的降解率达92.3%；继续增加催化剂用量至0.8、1.0 g·L⁻¹，IMI降解率增加不明显。这是因为，当PMS的量一定，即使再增加催化剂ZnCo₂O₄的量，并不能使体系中自由基数量增多。同时，过量的ZnCo₂O₄还会增大体系中金属离子的溶出。为节约催化剂用量成本，后续实验选用ZnCo₂O₄的投加量为0.4 g·L⁻¹。

4) PMS浓度的影响。PMS作为SO₄^{·-}的前驱体，其浓度对IMI的降解效果有很大影响。选取IMI的初始浓度为20 mg·L⁻¹、ZnCo₂O₄投加量为0.4 g·L⁻¹，考察PMS浓度(5、10、15、20、30 mmol·L⁻¹)对IMI降解率的影响，结果如图14所示。由图14可见，随PMS用量增大，IMI降解率随之增大。当PMS浓度为5、10 mmol·L⁻¹时，反应60 min后IMI的降解率分别为36.4%和86.8%；当PMS浓度增大到15 mmol·L⁻¹时，反应20 min时IMI降解率达90.1%，随着反应继续进行，60 min时降解率可达97.8%；继续增大PMS浓度至20 mmol·L⁻¹和30 mmol·L⁻¹时，分别在15 min和10 min内可实现对IMI的完全降解。这是因为，增大PMS的浓度使体系中产生更多的SO₄^{·-}^[45]，加快了氧化速率，从而提高了IMI的降解率。

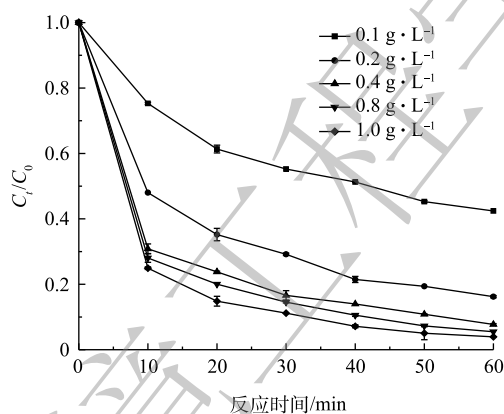


图13 ZnCo₂O₄投加量对IMI降解率的影响

Fig. 13 Effect of ZnCo₂O₄ dosage on IMI removal efficiency

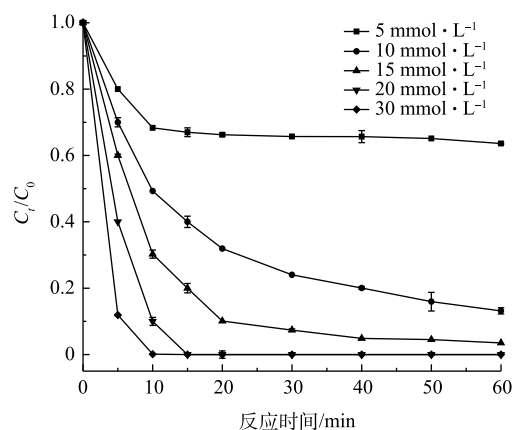
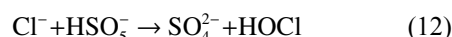
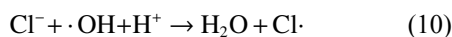
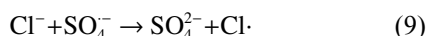


图14 PMS浓度对IMI降解率的影响

Fig. 14 Effect of PMS concentration on IMI removal efficiency

5) 常见阴离子对降解率的影响。选取IMI的初始浓度为20 mg·L⁻¹，ZnCo₂O₄用量为0.4 g·L⁻¹，PMS用量为15 mmol·L⁻¹，向体系中添加不同浓度的无机阴离子(Cl⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻)，考察了3种常见阴离子对降解效果的影响，结果如图15所示。由图15可以看出，Cl⁻的加入对IMI在60 min内的降解率整体上呈抑制的趋势。造成该现象的原因有2个方面：一是加入体系中的Cl⁻会和·OH、SO₄^{·-}发生反应生成氧化性较低的Cl·和Cl₂^{·-}^[17](式(9)~式(11))；二是加入体系中的Cl⁻会和HSO₅⁻发生反应，消耗HSO₅⁻^[46](式(12)和式(13))。这2个途径均会使强氧化性的·OH、SO₄^{·-}数量减少，导致体系的

氧化能力降低, 降解率下降。



如图 15 所示, CO₃²⁻ 的加入也会对体系的氧化降解能力造成抑制, 且随着 CO₃²⁻ 浓度的增加, 抑制作用也增强。这是因为, CO₃²⁻ 会与 SO₄^{·-} 发生反应生成 CO₃^{·-} (式 (14)), CO₃^{·-} 的氧化能力很弱, 因而导致 IMI 的降解率下降。在 XU 等^[44]、王琰滢等^[47] 关于 CO₃²⁻ 对 PMS 活化体系的影响中也得到类似的结论。由图 15 可以看出, 不同浓度的 NO₃⁻ 对 ZnCo₂O₄/PMS 体系的降解效率无明显的影响, 在郑立庆等^[48] 通过热活化 PMS 降解 IMI 的研究中也有相同的结果。



2.5 活性自由基鉴定

为确定 ZnCo₂O₄/PMS 体系中的主要活性自由基种类, 选用甲醇 (MeOH) 和叔丁醇 (TBA) 进行淬灭实验。其中, MeOH 与 SO₄^{·-} 和 ·OH 之间均有较快的反应速率^[32]; 而 TBA 仅与 ·OH 反应速率较快^[49-50]。由图 16(a) 可见, 未添加 MeOH 和 TBA 的空白组对 IMI 的降解率达 95.1%; 当添加的 TBA 与 PMS 的摩尔比为 10:1 和 50:1 时, IMI 的降解率分别保持在 86.3% 和 81.2%, 当摩尔比增加至 100:1 时, 降解率降至 69.0%, 说明 TBA 对体系的降解存在抑制效果, 但并不明显, 即氧化体系中存在 ·OH, 但其对体系的降解贡献较小; 而 MeOH 对体系的抑制效果就显著得多, 可以看到当添加的 MeOH 与 PMS 的摩尔比为 50:1 就能使 IMI 的降解率降至 23.8%, 继续增大摩尔比至 100:1 和 300:1 时, IMI 的降解率仅有 9.6% 和 3.9%。以上结果说明 SO₄^{·-} 是体系中参与反应的主要活性自由基。

为进一步确定体系中产生的活性自由基, 用 DMPO 作为捕获剂, 使用电子顺磁共振技术 (EPR) 进行检测。如图 16(b) 所示, ·OH、SO₄^{·-} 均被检测到, 这与淬灭实验的结果一致。推测 ZnCo₂O₄/

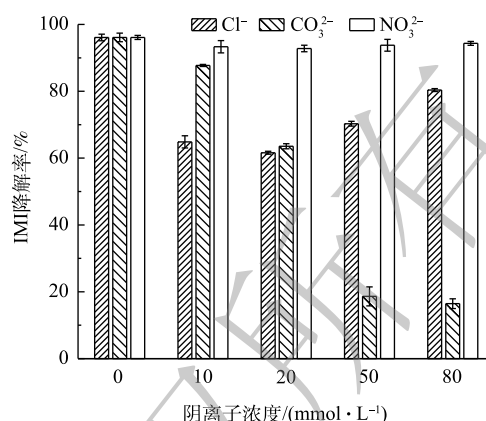
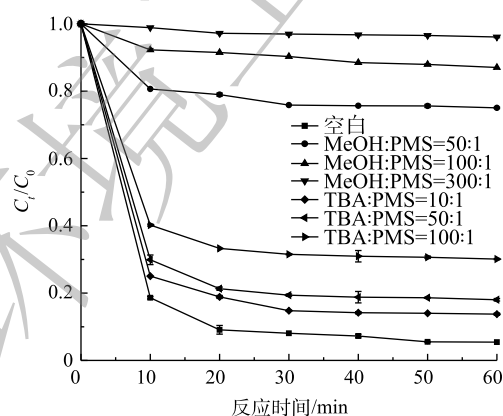
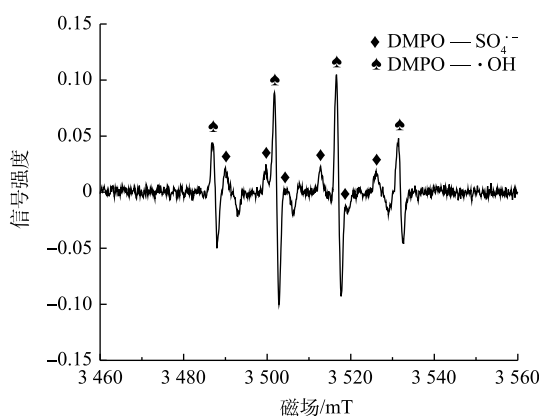


图 15 无机阴离子浓度对 IMI 降解率的影响

Fig. 15 Effect of anions concentration on IMI removal efficiency



(a) 自由基抑制剂对 IMI 降解率的影响

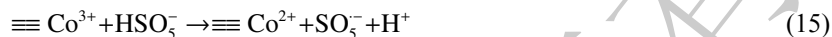


(b) ·OH 和 SO₄^{·-} 的 EPR 谱图

图 16 活性自由基鉴定

Fig. 16 Identification of the active free radical

PMS 体系中自由基产生机理如下：首先，表面结合的 Co^{2+} 可直接与 HSO_5^- 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式 (2))；同时，部分 Co^{2+} 发生溶出，在水溶液中形成 CoOH^+ 中间体， CoOH^+ 与 PMS 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [51-52] (式 (3)~式 (4))； $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 H_2O 反应可生成 $\cdot\text{OH}$ (式 (5))；催化剂表面及水溶液中的 Co^{3+} 向 Co^{2+} 的还原通过 Co^{3+} 与 HSO_5^- 反应生成 Co^{2+} 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 以实现 (式 (15)~式 (17))；此外，部分 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 也可生成同等数量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [53] (式 (18))。



2.6 降解产物及途径预测

在 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系中，IMI 在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的攻击下会发生电子转移、脱氯反应等以被去除。利用 GCMS 对 IMI 降解产物进行鉴定，结果如图 17 所示。共检测到 5 种中间产物，分别为 6-氯烟醛 ($m/z=142$)、烟醛 ($m/z=106$)、3-氧代丙酸 ($m/z=88$)、N-硝基亚氨基咪唑烷 ($m/z=129$)、咪唑烷酮 ($m/z=86$)。根据这些中间产物进一步推测 IMI 的降解途径，结果如图 18 所示。首先， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 攻击 IMI 中连接吡啶环与咪唑烷的 C—N 键，使 IMI 分子裂解为 6-氯烟醛和 N-硝基亚氨基咪唑烷，6-氯烟醛分子的 C—Cl 键易受攻击而断裂发生脱氯反应生成烟醛，随后烟醛中的吡啶环被氧化分解为 3-氧代丙酸 [54]，咪唑烷上的 $-\text{NO}_2$ 是强吸电子基团，在自由基攻击下发生电子转移生成咪唑烷酮 [55]。

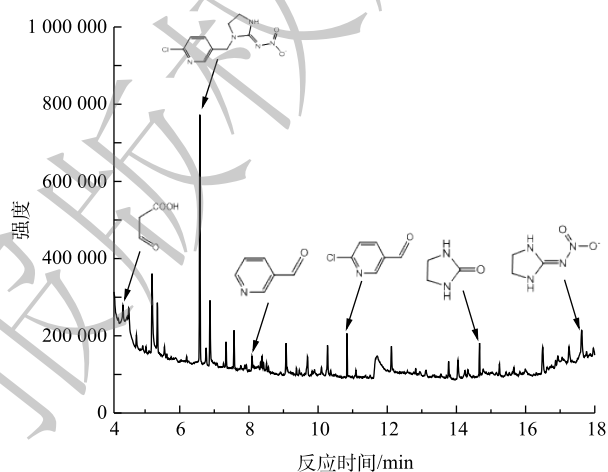


图 17 IMI 降解 10 min 的 GC-MS 色谱图

Fig. 17 GC-MS chromatogram of the intermediate products after IMI degradation for 10 min

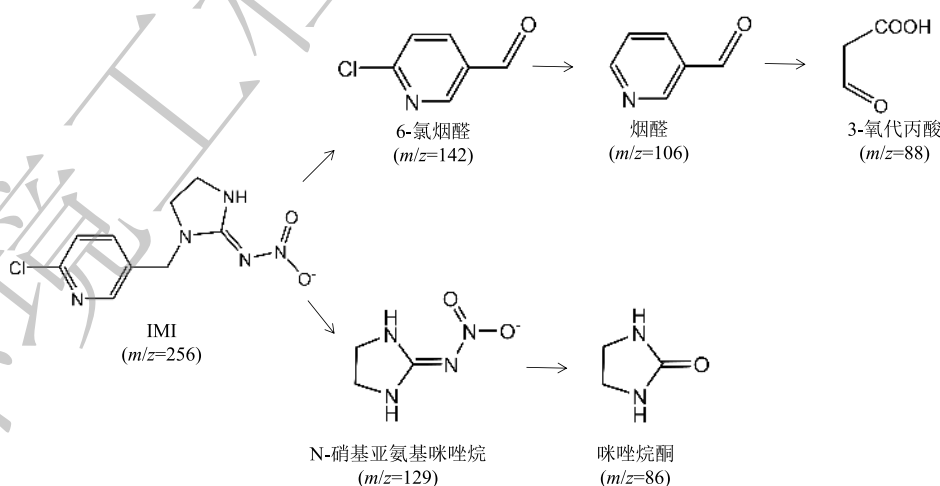


图 18 吡虫啉降解途径

Fig. 18 Degradation pathway of IMI

2.7 催化剂的循环使用

为了进一步了解 ZnCo_2O_4 在体系中的使用性能，探讨了在相同实验条件下 5 次循环使用

ZnCo_2O_4 对 IMI 的降解情况, 结果如图 19 所示。由图 19 可见, 前 2 次使用对 IMI 降解率无太大影响, 均可达 96% 以上; 第 3 次循环使用时降解率为 82% 左右; 第 4、5 次放入后降解率略有降低, 这与金属离子的氧化和溶出有关。对 5 次循环的反应溶液进行 Co、Zn 的溶出进行检测, 结果如图 20 所示。由图 20 可见, 随着循环次数的增加, Co、Zn 离子的溶出浓度逐渐降低, 后续可通过负载等改进手段以减少金属离子的溶出。对于含较高 Co 离子的酸性废水, 可以通过添加氧化钙等低成本碱性物质, 以生成氢氧化钴沉淀降低 Co 离子向环境中的排放。综上所述, 经 5 次循环后反应体系仍可维持较高的催化活性。

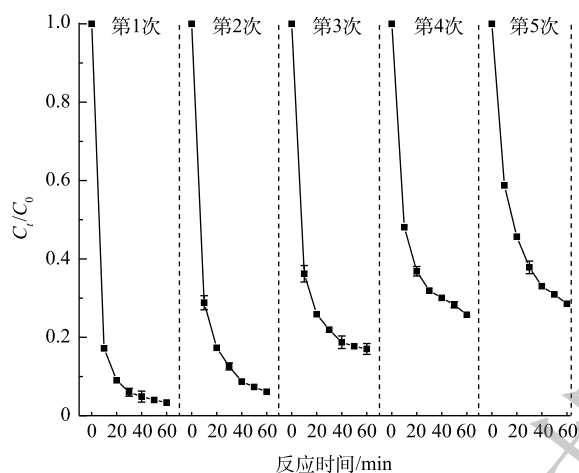


图 19 ZnCo_2O_4 循环使用 5 次 IMI 降解情况

Fig. 19 Degradation of IMI during 5 times recycling of ZnCo_2O_4

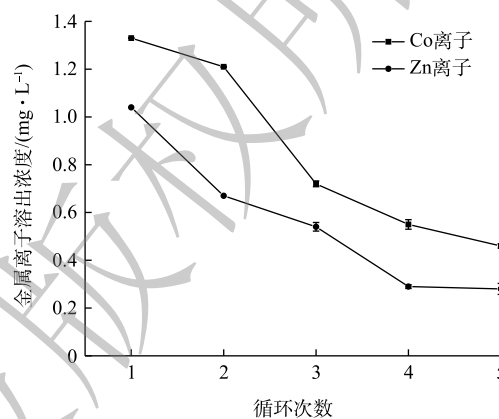


图 20 ZnCo_2O_4 循环使用 5 次金属离子的溶出情况

Fig. 20 Dissolution of metal ions after 5 times recycling of ZnCo_2O_4

3 结论

1) 以硝酸盐及柠檬酸为原料, 采用凝胶法成功合成 6 种双金属氧化物, 依据 IMI 降解率及金属离子溶出情况确定 ZnCo_2O_4 双金属氧化物为最优氧化剂。通过 SEM 观测、XRD 分析、FTIR 图谱等分析表明 ZnCo_2O_4 具有尖晶石结构。

2) IMI 浓度、PMS 浓度、 ZnCo_2O_4 投加量、初始 pH 以及常见阴离子等因素对 IMI 的降解均有影响。在初始 IMI 浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 ZnCo_2O_4 投加量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 浓度为 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 60 min 内 IMI 的降解率达 95.8%, PMS 浓度的增加可缩短达到完全降解的时间, 初始污染物浓度增加、pH 的增大及 Cl^- 、 CO_3^{2-} 对 IMI 降解均有抑制作用。

3) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系中产生的自由基有 $\cdot\text{OH}$ 和 SO_4^- , 且 SO_4^- 为主要起作用的活性自由基; 通过 GCMS 检测到 5 种降解中间产物, 并推测 IMI 的降解包括电子转移、脱氯、吡啶环裂解等过程; ZnCo_2O_4 重复使用 3 次仍可达到 80% 以上的降解率, 重复性能良好。

参考文献

- [1] ZHANG P, REN C, SUN H W, et al. Sorption, desorption and degradation of neonicotinoids in four agricultural soils and their effects on soil microorganisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 59-69.
- [2] 张芬, 杨一平, 陈伟国, 等. 吡虫啉对家蚕的毒性试验[J]. *蚕桑通报*, 2019, 50(2): 8-10.
- [3] 陶燕. 基于代谢组学的新烟碱类杀虫剂吡虫啉的人体暴露特征研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
- [4] 季书, 程浩森, 丁伟, 等. 新烟碱类农药在环境系统中污染现状的研究进展[J]. *山东化工*, 2020, 49(3): 64-66.

- [5] 郭婧怡, 高宇, 田英. 吡虫啉暴露及其遗传毒性研究进展[J]. 环境与职业医学, 2017, 34(11): 1013-1018.
- [6] SERRANO E, MUNOZ M, PEDRO Z M D, et al. Fast oxidation of the neonicotinoid pesticides listed in the EU Decision 2018/840 from aqueous solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 235: 116-168.
- [7] 张小东. 三种新烟碱类杀虫剂在土壤中的吸附与水解行为研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2016.
- [8] 邓永秀. UV/Chlorine降解水中吡虫啉和噻虫啉的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [9] GUPTA M, MATHUR S, SHARMA T K, et al. A study on metabolic prowess of *Pseudomonas* sp. RPT 52 to degrade imidacloprid, endosulfan and coragen[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 301: 250-258.
- [10] 冯雪梅, 卫新来, 陈俊, 等. 高级氧化技术在废水处理中的应用进展[J]. 应用化工, 2020, 49(4): 993-996.
- [11] 邓炜, 龙向宇, 兰科坛. 高级氧化技术处理TNT废水的研究进展[J]. 当代化工, 2019, 48(8): 1828-1832.
- [12] 奚凯, 杨忠林, 孟祥天, 等. 类Fenton氧化技术在废水处理中的应用研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(5): 1297-1303.
- [13] SOJIC D, DESPOTOVIC V, ORCIC D, et al. Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetic degradation intermediates and toxicity[C]//International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, 2012.
- [14] XU X J, YANG Y, JIA Y F. Heterogeneous catalytic degradation of 2, 4-dinitrotoluene by the combined persulfate and hydrogen peroxide activated by the as-synthesized Fe-Mn binary oxides[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 776-786.
- [15] JESCHKE P, NAUNE R, SCHINDLER M, et al. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59(7): 2897.
- [16] HAYAT W, ZHANG Y Q, HUSSAIN I, et al. Comparison of radical and non-radical activated persulfate systems for the degradation of imidacloprid in water[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 188: 109891.
- [17] WANG Q F, RAO P H, LI G H, et al. Degradation of imidacloprid by UV-activated persulfate and peroxymonosulfate processes: Kinetics, impact of key factors and degradation pathway[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 187: 109779.
- [18] HU P, LONG M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 103-117.
- [19] USHANI U, LU X Q, WANG J H, et al. Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: A state-of-the-art review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126232.
- [20] CHEN C, LIU L, LI Y X, et al. Insight into heterogeneous catalytic degradation of sulfamethazine by peroxymonosulfate activated with CuCo₂O₄ derived from bimetallic oxalate[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123257.
- [21] XU M J, ZHOU H Y, WU Z L, et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by NiCo₂O₄ modified expanded graphite activated peroxymonosulfate: Characterization, mechanism and degradation intermediates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123103.
- [22] GAO Y, ZOU D L. Efficient degradation of levofloxacin by a microwave-3D ZnCo₂O₄/activated persulfate process: Effects, degradation intermediates, and acute toxicity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124795.
- [23] REN Y M, LIN L Q, MA J, et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosinell MFe₂O₄ (M=Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 165: 572-578.

- [24] WANG Z, DU Y, LIU Y, et al. Degradation of organic pollutants by NiFe₂O₄/peroxymonosulfate: Efficiency, influential factors and catalytic mechanism[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(13): 11040-11048.
- [25] SATHISHKUM P, SWEENA R, WU J J, et al. Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(1): 136-140.
- [26] MERABET L, RIDA K, BOUKMOUCHE N, et al. Sol-gel synthesis, characterization, and supercapacitor applications of MCo₂O₄ (M=Ni, Mn, Cu, Zn) cobaltite spinels[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 11265-11273.
- [27] AHMAD I, AKHTAR M S, AHMED E, et al. Lu modified ZnO/CNTs composite: A promising photocatalyst for hydrogen evolution under visible light illumination[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584: 182-192.
- [28] HUA W C, LI M Q, GUO Y L, et al. Catalytic combustion of vinyl chloride emissions over Co₃O₄ catalysts with different crystallite sizes[J]. *Rare Metals*, 2020, 40(19): 817-827.
- [29] SHIH Y J, HUANG S H, CHEN C L, et al. Electrolytic characteristics of ammonia oxidation in real aquaculture water using nano-textured mono-and bimetal oxide catalysts supported on graphite electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 360: 136990.
- [30] KATHALINGAM A, RAMESH S, YADAV H M, et al. Nanosheet-like ZnCo₂O₄@nitrogen doped graphene oxide/polyaniline composite for supercapacitor application: Effect of polyaniline incorporation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 830: 154734.
- [31] XIE X Y, ZHOU Q, HU X M, et al. Zn-Al hydrotalcite-derived Co₂Zn₃AlO₈ catalysts for hydrogen generation by auto-thermal reforming of acetic acid[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 13(43): 7075-7084.
- [32] 符淑璐, 张勤生, 鲁金芝, 等. ZnO基光电极的构筑及其光电催化水分解性能研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(3): 1413-1424.
- [33] SAMRGHANDI M R, TARI K, SHABANIOO A, et al. Synergistic degradation of acid blue 113 dye in a thermally activated persulfate (TAP)/ZnO-GAC oxidation system: Degradation pathway and application for real textile wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116931.
- [34] ASGARI G, SHABANLOO A, SALARI M, et al. Sonophotocatalytic treatment of AB113 dye and real textile wastewater using ZnO/persulfate: Modeling by response surface methodology and artificial neural network[J]. *Environmental Research*, 2020, 184: 109367.
- [35] 沈雨萌, 周舒凡, 于佳酪, 等. 水热法制备CoFe₂O₄纳米晶及其表征[J]. *广州化工*, 2019, 47(19): 39-41.
- [36] LI Z C, WANG D, GU A J, et al. Ethylene glycol combustion strategy towards 3D mesoporous ZnCo₂O₄ as anodes for Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 356: 115461.
- [37] MANDAL B, ROY P, MITRA P. Comparative study on organic effluent degradation capabilities and electrical transport properties of polygonal ZnCo₂O₄ spinels fabricated using different green fuels[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2020, 117: 111304.
- [38] SUTAR R A, KUMARI L, MURUGENDRAPPA M V. Temperature-dependent transport properties of micro and nano-sized zinc cobalt oxide(ZnCo₂O₄) and zinc manganese oxide(ZnMn₂O₄) particles synthesized by a hydrothermal route[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(46): 22492-22503.
- [39] SHUKLA P, FATIMAH I, WANG S, et al. Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under

- low-power UV to oxidise phenolic contaminants in wastewater[J]. *Catalysis Today*, 2010, 157(1/2/3/4): 410-414.
- [40] PENG L J, SHANG Y N, GAO B Y, et al. Co_3O_4 anchored in N, S heteroatom co-doped porous carbons for degradation of organic contaminant: Role of pyridinic N-Co binding and high tolerance of chloride[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119484.
- [41] XU H, JIANG N, WANG D, et al. Improving PMS oxidation of organic pollutants by single cobalt atom catalyst through hybrid radical and non-radical pathways[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 263: 118350.
- [42] SHAH N S, KHAN J A, SAYED M, et al. Nano zerovalent zinc catalyzed peroxymonosulfate based advanced oxidation technologies for treatment of chlorpyrifos in aqueous solution: A semi-pilot scale study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 246: 119032.
- [43] HAYAT W, ZHANG Y Q, HUSSAIN I, et al. Efficient degradation of imidacloprid in water through iron activated sodium persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 246: 119032.
- [44] YI Q Y, LIU W Y, TAN J L, et al. Mo^0 and Mo^{4+} bimetallic reactive sites accelerating $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ cycling for the activation of peroxymonosulfate with significantly improved remediation of aromatic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125539.
- [45] CHEN G, ZHANG X, GAO Y, et al. Novel magnetic $\text{MnO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite as a heterogeneous catalyst for activation of peroxymonosulfate(PMS) toward oxidation of organic pollutants[J]. *Separation & Purification Technology*, 2019, 213: 456-464.
- [46] 袁志军. 锰氧化物活化过一硫酸盐降解有机污染物的效能研究[D]. 上海: 东华大学, 2018.
- [47] 王琰琰, 吕树光, 顾小钢, 等. EDDS整合 $\text{Fe}(\text{III})$ 活化过硫酸盐技术对TCE的降解效果[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(11): 1728-1733.
- [48] 郑立庆, 李春立, 林宜动. 热活化过硫酸钾降解水中吡虫啉的研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(1): 31-38.
- [49] 吉飞, 李朝林, 邓磊, 等. $\text{CuO}/$ 过硫酸氢钾体系催化氧化苯酚[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(1): 27-31.
- [50] MARIA L, ARCIPRETE D, COBOS C J, et al. Reaction kinetics and mechanisms of neonicotinoid pesticides with sulfate radicals[J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35(2): 672-680.
- [51] DIAO Z H, LIN Z Y, CHEN X Z, et al. Ultrasound-assisted heterogeneous activation of peroxymonosulphate by natural pyrite for 2,4-dichlorophenol degradation in water: Synergistic effects, pathway and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 389: 123771.
- [52] HAO S M, YU M Y, ZHANG Y J, et al. Hierarchical mesoporous cobalt silicate architectures as high-performance sulfate-radical-based advanced oxidization catalysts[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 545: 128-137.
- [53] HU L M, ZHANG G S, LIU M, et al. Optimization of the catalytic activity of a ZnCo_2O_4 catalyst in peroxymonosulfate activation for bisphenol A removal using response surface methodology[J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 152-161.
- [54] YANG X, DING X, ZHOU L, et al. New insights into clopyralid degradation by sulfate radical: Pyridine ring cleavage pathways[J]. *Water Research*, 2019, 171: 115378.
- [55] 乐恺宸. 碱解-吹脱联合工艺处理吡虫啉生产废水的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- (责任编辑: 曲娜)

Degradation of imidacloprid in water by ZnCo₂O₄ activated peroxymonosulfate system

LIU Jingyu, KANG Xin, LI Dongpeng, SUN Zhuyu*, SONG Xinshan, ZHAO Xiaoxiang

College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

*Corresponding author, E-mail: sunzhuyu@dhu.edu.cn

Abstract As the first-generation neonicotinoid pesticide, imidacloprid(IMI) has a large residual amount and high persistence in the environment, it is of great significance to remove it from environment. A bimetal oxide catalyst-ZnCo₂O₄ was prepared by the gel method, and it was characterized by scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction(XRD), Fourier infrared spectroscopy(FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). Peroxymonosulfate (PMS) was activated by ZnCo₂O₄ to generate SO₄⁻ for the oxidative degradation of IMI, the effects of the PMS concentration, catalyst concentration, IMI concentration, pH and co-existing anions (Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃²⁻) on IMI degradation were investigated. The active free radicals degradation products and the performance of the recycled catalyst were also studied. The results show that when the IMI concentration was 20 mg·L⁻¹, the dosage of ZnCo₂O₄ catalyst was 0.4 g·L⁻¹, and the dosage of PMS was 15 mmol·L⁻¹, IMI degradation rate was over than 95% within 60 min. As the initial concentration of IMI increased, and the pH of the system increased accordingly, IMI degradation rate decreased. The degradation rate of IMI was positively correlated with the dosage of PMS in a range of 5~30 mmol·L⁻¹. when the amount of the catalyst was below 0.4 g·L⁻¹, the degradation rate increased with the increase of the catalyst amount. Cl⁻ and CO₃²⁻ had inhibitory effects on the degradation rate of IMI, while NO₃²⁻ had slight effect. The main free radical in the system was SO₄⁻, 5 kinds of degradation products of IMI were detected by GCMS. The IMI degradation rate could maintain more than 80% after 3 times-recycling of the catalyst.

Keywords bimetallic oxide; catalyst activation; PMS; radical; oxidative; IMI