



高级氧化体系中自由基模拟的研究进展

黄金晶, 沈 芸, 钱雅洁

(东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

[摘要] 自由基模拟因可以深入了解高级氧化技术(AOPs)的内部机制及动力学规律而受到广泛关注。利用准稳态模型可以较好地模拟体系中的自由基分布,深入了解 AOPs 体系中的反应机制;基于第一性原理的动力学模型可以有效地模拟体系内不同物质的浓度变化,实现水质变化条件下体系中污染物降解的动态预测。自由基模拟已在基于 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 及含氯自由基的 AOPs 体系内广泛应用,最新的研究表明自由基模拟可同样推广至基于有机自由基的 AOPs 体系。综述了自由基准稳态模型在纯水体系及复杂基质中的应用情况,总结了基于第一性原理的动力学模型在不同 AOPs 体系中的应用及技术发展,并初步探讨了不同模型的相关技术性问题。

[关键词] 高级氧化;自由基模拟;准稳态模型;第一性原理动力学模型

[中图分类号] O643.1;X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0133-07

Research progress on radical simulation in advanced oxidation processes

HUANG Jinjing, SHEN Yun, QIAN Yajie

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

Abstract: Due to the assistance in understanding reaction kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs), radicals simulation has attracted increasing attention. The pseudo-steady-state model can be used to better simulate the radicals distribution and further understand the reaction mechanism in AOPs system. Employing the first-principles kinetic model can explore the species variation in AOPs and predict the pollutants degradation in different water matrix. Radicals simulation has been widely used in different AOPs systems based on $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and chlorine radicals. Recent researches demonstrated that the radicals simulation could also be extended to AOPs based on organic radicals. The applications of pseudo-steady-state model in pure water and different complex matrix were reviewed. The applications and technological developments of first-principles kinetic model in different AOPs were summarized. The technical problems about the kinetic models were discussed.

Key words: advanced oxidation processes; radicals simulation; pseudo-steady-state model; first-principles kinetic model

产生高反应性、非选择性亲电子试剂的高级氧化技术(AOPs)可用于去除水中痕量和不可生物降解的有机污染物^[1-2]。高级氧化涉及大量的自由基反应^[3-4],自由基参与的链式反应可将有毒有机污染物矿化,反应若控制得当,不会产生有毒副产物。但由于自由基在水中的浓度低且存在时间短,深入了解 AOPs 自由基的生成情况和反应机理的难度较大。现有的研究自由基产生及变化的技术有:(1)自由基猝灭(利用叔丁醇猝灭 $\cdot\text{OH}$ 、甲醇猝灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、对苯醌猝灭 $\text{O}_2^{\cdot-}$)^[5];(2)电子顺磁共振(利用 2,2,6,6-四甲基哌啶捕获单线态氧、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物捕获 $\cdot\text{OH}$ 等)^[6]。但是这些技术

都无法准确地对自由基进行定量描述,而自由基的定量解析对了解体系内污染物的降解机理以及物质的变化规律有着重要的作用。

G. R. PEYTON 等^[7]于 1992 年提出,任何 AOPs 都可以基于已知的动力学路径、速率常数和可用的计算机资源等来模拟。对自由基的产生、链反应及与污染物反应的模拟,可以深入了解 AOPs 体系的内部机制及动力学规律^[8]。相比其他数学模型,动力学模型可以给出更多的信息并提供与实验值更接近的模拟结果。为了更好地评价不同体系的 AOPs 在不同水基质中对目标污染物的去除效果,包括准稳态模型和基于第一性原理的动力学模型在内的多种动力学模型被开发用

于模拟水基质对反应动力学的影响^[3]。准稳态模型和基于第一性原理的动力学模型是目前研究和最为广泛的模型,关于UV/过氧化氢(UV/H₂O₂)、UV/过硫酸盐(UV/PS)、UV/氯以及其他AOPs的准稳态模型相继被报道并用来模拟AOPs中自由基的分布^[9-10];而基于第一性原理的动力学模型不仅可以有效模拟体系内不同物质的变化,实现在pH变化等条件下对体系中物质变化的动态模拟,而且可以预测污染物与自由基的反

应速率常数。

基于此,笔者总结了准稳态模型和基于第一性原理的动力学模型在AOPs体系中对不同自由基模拟的应用情况,讨论了基于不同软件(Kintecus、Gepasi和Simbiology)的准稳态模型对复杂体系中自由基的模拟,同时综述了基于第一性原理的动力学模型现阶段的研究进展以及相关的技术性问题。高级氧化体系中自由基模拟流程图见图1。

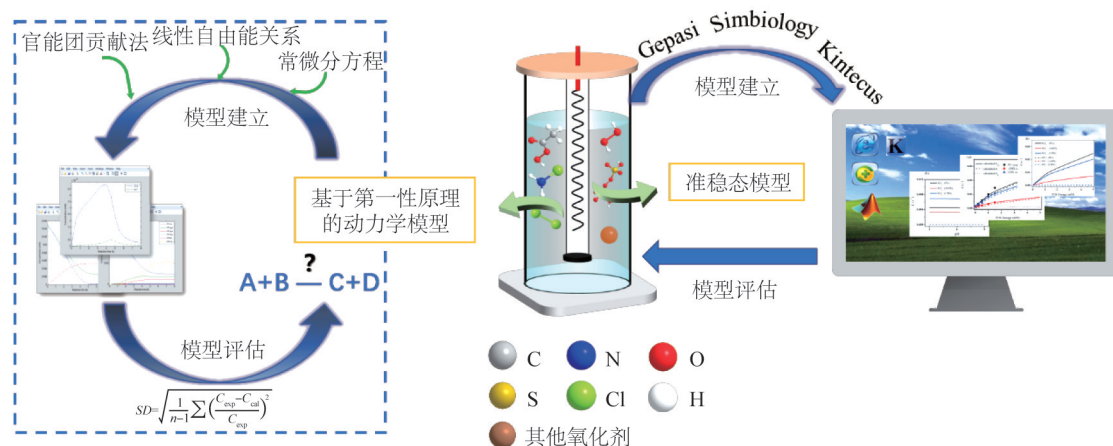


图1 高级氧化体系中自由基模拟流程

Fig. 1 Radical simulation process in AOPs

1 准稳态模型

1.1 纯水体系中自由基的准稳态模拟

准稳态模型为预测自由基在AOPs中的分布提供了有效手段,便于更好地探明污染物降解过程。

1.1.1 基于·OH和SO₄^{·-}的AOPs体系

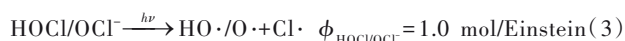
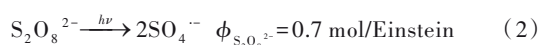
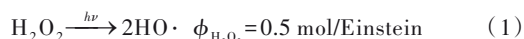
基于·OH的AOPs工艺(HR-AOPs)是传统氧化工艺的有效替代方法,·OH是目前较为常见的自由基,可与有机化合物的富电子位置发生反应,高效降解有机污染物^[11]。UV/H₂O₂是水处理中使用最广泛的AOPs技术之一,主要通过UV光解作用^[12]和·OH引起的自由基反应^[13]降解污染物。在UV/H₂O₂体系中,水基质中的其他成分可通过与光子和·OH的竞争作用显著影响目标污染物的去除。准稳态模型可以很好地评估·OH在不同基质中对目标化合物的去除效果,有研究利用准稳态模型模拟UV/H₂O₂中·OH的变化情况^[14]以及水基质对UV/H₂O₂反应动力学的影响^[3],从而实现对水环境中污染物降解的有效预测^[8]。随着AOPs的发展,基于SO₄^{·-}的AOPs体系(SR-AOPs)因产生强氧化性的SO₄^{·-}(E_h⁰=2.5~3.1 V)而受到广泛关注^[15]。但是,已有的研究表明SO₄^{·-}可

以和H₂O或者OH⁻反应生成·OH^[15-16],因此相比单纯·OH的HR-AOPs体系,SR-AOPs体系的模拟更为复杂,需要在对·OH模拟的基础上进一步实现·OH和SO₄^{·-}浓度的共同模拟^[17]。Xuefei ZHOU等^[18-19]在纯水SR-AOPs体系模拟的基础上,进一步研究了pH和水基质[Cl⁻、HCO₃⁻和天然有机物(NOM)]对体系内·OH和SO₄^{·-}自由基浓度的影响,并确定了UV/PS体系内直接光解和间接光解对污染物降解的贡献。

1.1.2 基于活性氯(RCSs)的AOPs体系

近年来,基于游离氯的UV光解被认为是替代UV/H₂O₂和UV/PS去除微量有机污染物的有效技术^[16]。UV辐射下H₂O₂和过硫酸盐(PS)光解的量子产率分别为0.5、0.7 mol/Einstein^[8,20]〔式(1)、式(2)〕,而氯光解的量子产率约为1.0 mol/Einstein^[21-22]〔式(3)〕,因此氯活化产生自由基的效率更高^[23-24]。UV/氯可以生成非选择性的·OH和活性氯(RCSs,·Cl、Cl₂^{·-}、ClO·等)。·Cl、Cl₂^{·-}是强氧化性自由基且具有较强的选择性,其氧化电位分别为2.47 V和2.0 V,可通过单电子氧化、氢取代、与不饱和C=C键发生加成反应等方式与富电子基团反应。UV/氯体系中·Cl、Cl₂^{·-}、ClO·等多种自由基之间可以相互转化,

从而有效降解各种污染物^[25]。但是UV/氯体系中同时存在多种自由基,自由基之间的转化进一步加剧了体系中自由基反应机理的研究难度。自由基准稳态动力学模型也同样适用于预测UV/氯体系中多种自由基对污染物的降解,明确体系中活性氯及·OH自由基之间的转化规律^[26],基于自由基浓度模拟掌握不同自由基对污染物的降解贡献^[27]。



1.2 复杂水基质中自由基的准稳态模拟

纯水中不同AOPs体系自由基的准稳态模拟主要在于对氧化剂激活产生的自由基的定量描述。但是对含不同基质的复杂水质来说,产生的自由基将与一系列的离子及化合物反应,从而使模型中的元素反应数量大大增加,因此研究通常需要借助计算机资源来完善元素反应机理,模拟混合基质中自由基的稳态浓度。Kintecus、Gepasi和Simbiology都是强大的化学建模和化学动力学分析软件。

1.2.1 Kintecus的应用

一般无机自由基选择性弱,与目标污染物的反应效率受盐分基质的影响大^[28],盐分基质会和污染物竞争自由基,猝灭自由基,从而降低反应效率。与纯水相比,高盐废水中的元素反应数量大大增加,因此在研究中需要借助化学建模软件Kintecus进行建模研究。反渗透浓水是复杂水质中的代表性水质之一,其主要成分是溶解性无机盐和小分子难降解有机物,无机盐的主要成分包括 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等,其中研究最多的是卤素离子(Cl^- 和 Br^-)。有研究选取反渗透浓水作为研究对象,利用Kintecus研究 Cl^- 和 Br^- 对基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和·OH的AOPs处理污染物的影响,结果表明盐与自由基反应的过程中会发生复杂的自由基转化,形成活性卤素物质(RHS),次生的RHS也能够氧化有机物^[10,29]。

除了高盐废水外,实际水样通常也会借助Kintecus计算机资源进行模拟。实际水样成分复杂,存在着大量的自然有机质,一般情况下,自然有机质中一些分子基团会与溶液中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和·OH等自由基发生反应,从而导致自由基浓度降低。Kaiheng GUO等^[30]选取新兴污染物为研究目标,证实利用准稳态模型可以掌握自由基在实际水样中的分布情况,从而进一步预测污染

物转化。

1.2.2 Gepasi和Simbiology的应用

尿液废水是复杂水质中的又一代表性水质。尿液在市政污水中的体积占比不到1%,但其含有的药物浓度比市政污水高2~3个数量级^[31],对水环境具有潜在的环境风险性。尿液中因含有多种及大量的有机物和无机盐,被认为对自由基具有很大的抑制作用;但尿液中存在的 NH_4^+ 、 HCO_3^- 等无机盐可与·OH、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等自由基生成新的活性基团,可能对药物类污染物的降解起到一定的作用^[31]。目前,对尿液基质存在下AOPs中自由基体系的研究较少,Ruochun ZHANG等^[9]通过实验和动力学建模方法,应用UV/ H_2O_2 和UV/PS体系去除尿液中的药物,借助Gepasi软件系统地评估了复杂尿液基质的影响,并测定了药物、尿液基质与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 和活性氮物种的反应速率常数。在此基础上,Ruochun ZHANG等^[32]又以尿液中磺酰胺类抗生素为例,应用动力学模型并结合可以建模的Simbiology软件预测了磺酰胺类抗生素在尿液中的降解动力学,同时对二级自由基 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的贡献进行定量描述。相比纯水体系关注的一级自由基,复杂水质中需要更多地关注AOPs体系中衍生的二级自由基对体系产生的影响。此外,借助Simbiology软件也可以明确体系中的二级自由基(如 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$)对污染物的降解贡献率^[33]。

表1列举了部分自由基准稳态模拟软件的应用研究。

表1 自由基准稳态模拟的应用研究

Table 1 Application of radicals simulation based on pseudo-steady-state model			
体系	计算机程序	预测的自由基种类	参考文献
UV/ H_2O_2	—	·OH	[8,14]
UV/PS	—	·OH和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	[17-18,20]
UV/氯	—	·OH、·Cl、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{ClO}\cdot$	[26-27]
UV/氯	Kintecus	·Cl、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{ClO}\cdot$	[34]
UV/氯	Simbiology	·Cl、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{ClO}\cdot$	[35]
热活化过硫酸盐	—	·OH和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	[19]
UV/ H_2O_2	Kintecus	·OH	[10,36]
UV/PS	Kintecus	·OH、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、RHS	[10,36]
UV/ H_2O_2	Gepasi	·OH	[9]
UV/PS	Gepasi	·OH、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$	[9]
UV/ H_2O_2	Simbiology	·OH	[32]
UV/PS	Simbiology	·OH和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	[32]
UV/ NH_2Cl	Simbiology	· NH_2 和·Cl	[33]

2 基于第一性原理的动力学模型

准稳态模型能够通过氧化剂的投加量来计算体系内自由基的浓度,从而预测污染物的浓度变化,但准稳态模型大多采用稳态假设(假设 pH、氧化剂浓度、自由基浓度等不变)简化模型,但是实际处理过程中 pH、氧化剂浓度等操作参数的变化对工艺效率有重要影响,因而准稳态模型的应用严重受限。基于第一性原理的动力学模型可以实现 pH 变化条件下对体系中物质变化的动态模拟^[8]。与准稳态模型相比,基于第一性原理的动力学模型不仅能进行自由基浓度的动态计算并有效模拟自由基的转化分布,同时可以模拟氧化剂等的变化情况以及确定反应速率常数,该模型可以更有效地预测反应过程中污染物的降解情况。

2.1 对 AOPs 体系自由基的模拟

基于第一性原理的动力学模型已经在不同的 AOPs 体系中得到发展。J. C. CRITTENDEN 等^[8]开发了一种高级氧化 AdOx™ 模型,该模型能够预测完全混合式反应器中母体有机污染物的降解和 H₂O₂ 的消耗,同时可以评估不同操作条件(包括初始 H₂O₂ 浓度、紫外线强度、碱度、pH 等)下的工艺效率。通过建立 UV/H₂O₂ 的第一性原理动力学模型,Ke LI 等^[37-38]完整地描述了三氯乙烯及其氧化产物在 AOPs 体系内的动态变化过程,模拟了 H₂O₂ 的衰减、pH 的变化、O₂ 的生成等,建立了污染物的降解路径及产物的预测模块。在此基础上,有研究将基于第一性原理的动力学模型拓展到 UV/PS 体系^[39],利用遗传算法拟合速率常数,完善 UV/PS 体系内的元素反应机理,并有效预测了全氟辛酸的降解过程及其降解产物的生成。

然而,对于以 RCSs、有机自由基等为主要活性基团的体系,由于缺乏对各种自由基与各类天然有机物、无机盐以及有机污染物的反应活性的研究,此类体系的准确模拟仍很难实现。目前只能对降解动力学进行研究,分析介质中的不同组分对降解过程的影响;或者在实验的基础上进行模拟,探究反应机理,确定主要活性基团及其反应活性^[9]。有研究通过在 UV/氯体系中拟合苯甲酸化合物(SBAC)和 RCSs($\cdot\text{Cl}$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{ClO}\cdot$)之间的二级速率常数^[40],预测了各种操作条件下 SBAC 的降解,以及反应性自由基($\cdot\text{OH}$ 和 RCSs)的浓度变化。另有研究将模型

拓展到抗坏血酸/过一硫酸盐(H₂A/PMS)体系中,通过建立第一性原理动力学模型模拟不同 PMS 浓度、H₂A 浓度、pH 和天然有机物存在下微囊藻毒素的降解并预测自由基浓度^[41]。基于第一性原理的动力学模型同样可推广至基于有机自由基的 AOPs 体系,通过模拟乙酰自由基[CH₃C(O)O $\cdot$]、乙酰过氧自由基[CH₃C(O)OO $\cdot$]等有机自由基的浓度变化,进一步预测污染物的降解情况^[42]。

部分基于第一性原理的动力学模型对 AOPs 体系中自由基模拟的应用研究见表 2。

表 2 基于第一性原理的动力学模型对 AOPs 体系中自由基模拟的应用研究

Table 2 Application of radicals simulation in AOPs based on first-principles kinetic model

体系	污染物	预测的自由基种类	参考文献
UV/H ₂ O ₂	三氯乙烯	$\cdot\text{OH}$	[37]
UV/PS	全氟辛酸	$\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	[39]
UV/氯	苯甲酸化合物	$\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{ClO}\cdot$	[40]
UV/H ₂ O ₂ 、 UV/PS	碘海醇	$\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	[14]
UV/过氧乙酸	对苯二甲酸	CH ₃ C(O)O $\cdot$ 和 CH ₃ C(O)OO $\cdot$	[42]
抗坏血酸 活化 PMS	微囊藻毒素	$\cdot\text{OH}$ 和抗坏血酸根 自由基(A $^{\cdot-}$)	[41]
Fe ²⁺ /PS	醋酐酚	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{ClHO}^{\cdot-}$	[43]

2.2 基于第一性原理的动力学模型的技术发展

基于第一性原理的动力学模型由于涉及大量的元素反应,因此常基于计算机资源求解,实现对污染物浓度、反应速率常数、反应路径及污染物毒性变化的预测。

2.2.1 优化求解的数值方法

通常动力学模型需要通过数值方法求解常微分方程(ODE),在求解的过程中会遇到诸如刚度等问题。为了克服传统动力学模型在求解过程中遇到的问题,Xin GUO 等^[44]开发了基于计算机的第一性原理动力学蒙特卡罗(CF-KMC)模型,该模型使用计算机算法可有效预测母体化合物在 AOPs 中的降解路径。此外,CF-KMC 模型使用 KMC 求解器求解,不求解 ODE,可以显著提高计算效率。KMC 求解器已成功应用于各种聚合化学反应中,包括聚乙二醇的解聚^[45]、纤维二糖和直链淀粉的水解解聚^[46]以及聚过氧化苯乙烯的热解^[47]。

2.2.2 预测反应速率常数

AOPs 涉及大量的自由基反应,通过自由基参与

的链反应,引发复杂的链机制。为帮助理解反应机理,需要开发速率常数估算器,以预测各种有机化合物反应的速率常数。通过对速率常数的拟合研究,目前已开发了官能团贡献法(GCM)^[48-49]、键解离能计算法^[50]、分子轨道计算法^[51-52]、过渡态理论外推法和神经网络(NNs)法等一系列计算方法^[53]。在众多方法中,GCM被证明对预测具有多种官能团化合物的体系的速率常数具有较高的有效性^[54],GCM可以实现对500多个污染物与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数的预测。但是GCM也有其局限性,如缺少溶剂化效应、空间效应,以及受分子扩散的影响等。D. MINAKATA等^[55-56]通过污染物与 $\cdot\text{OH}$ 反应的线性自由能关系(LFERs)预测水相反应速率常数,通过将实验获得的动力学速率常数与量子力学计算的反应水相自由能联系起来,LFERs可有效预测水相 $\cdot\text{OH}$ 和污染物反应的速率常数。

2.2.3 预测反应路径

AOPs中涉及的自由基反应机理十分复杂,自由基通过参与的链式反应可能产生多种副产物。副产物的结构具有复杂性和多样性,这使得通过实验研究每种污染物的降解途径和中间副产物的情况变得非常困难。已有研究报道了基于计算机的反应路径生成模块,实现了基于 $\cdot\text{OH}$ 的AOPs体系中副产物的预测,但是仍缺乏其他自由基体系的相关研究^[38]。

3 结语与展望

自由基模拟作为一种可定量自由基浓度及变化的技术在水处理领域得到广泛应用。近年来,越来越多的研究将自由基模拟应用于高级氧化领域。自由基模拟有助于定量评估AOPs体系的性能,并清楚了解中间体和副产物的情况。途径生成器可用于指导实验设计,在工程实践中将有助于估算污染物的去除效率,并优化操作参数,例如反应时间、化学剂量、光强等。

但是相关技术性问题目前尚处于发展阶段,虽然基于HR-AOPs的研究较多,包括详细的反应路径、反应速率常数预测以及使用ODE和KMC求解器求解复杂系统的数值分析,但是关于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、RCSs以及有机自由基等的研究仍有待开发和进一步完善。基于第一性原理的动力学模型目前仍处于发展中,依然存在一定的缺陷,如:(1)路径生成器的不确

定性,现有路径生成器仍无法准确预测某些特定化合物(如 H_2O_2 和丙酮酸之间的反应)或某些特定官能团(如含S、N或P原子的基团)的反应路径;(2)反应速率常数估算器的不确定性,除 $\cdot\text{OH}$ 外,大多现有研究依然是根据实验数值来估算反应速率常数。因此,自由基模拟作为一种推动高级氧化深入微观自由基领域进行研究的重要技术仍有待不断突破。

参考文献

- [1] DROUCHE M, MIGNOT V L, LOUNICI H, et al. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/ H_2O_2 techniques[J]. *Desalination*, 2004, 169(1): 81-88.
- [2] DWYER J, LANT P. Biodegradability of DOC and DON for UV/ H_2O_2 pre-treated melanoidin based wastewater[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 42(1): 47-54.
- [3] GLAZE W H, LAY Y, KANG J W. Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(7): 2314-2323.
- [4] GUO Kaiheng, WU Zihao, YAN Shuwen, et al. Comparison of the UV/chlorine and UV/ H_2O_2 processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements [J]. *Water Research*, 2018, 147: 184-194.
- [5] ZHU Shishu, LI Xiaojie, KANG Jian, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(1): 307-315.
- [6] TAKAYANAGI T, KIMIYA H, OHYAMA T. Formation of artifactual DMPO-OH spin adduct in acid solutions containing nitrite ions[J]. *Free Radical Research*, 2017, 51(7/8): 739-748.
- [7] PEYTON G R. Guidelines for the selection of a chemical model for advanced oxidation processes [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 1992, 27(1): 43-56.
- [8] CRITTENDEN J C, HU Shumin, HAND D W, et al. A kinetic model for H_2O_2 /UV process in a completely mixed batch reactor[J]. *Water Research*, 1999, 33(10): 2315-2328.
- [9] ZHANG Ruochun, SUN Peizhe, BOYER T H, et al. Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/ H_2O_2 , and UV/PDS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 3056-3066.
- [10] YANG Yi, PIGNATELLO J J, MA Jun, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2344-2351.
- [11] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical

- review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886.
- [12] KIM I, TANAKA H. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment[J]. Environment International, 2009, 35(5): 793-802.
- [13] KIM I, YAMASHITA N, TANAKA H. Performance of UV and UV/ H_2O_2 processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 1134-1140.
- [14] YAO Hong, SUN Peizhe, MINAKATA D, et al. Kinetics and modeling of degradation of ionophore antibiotics by UV and UV/ H_2O_2 [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4581-4589.
- [15] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(3): 1027-1284.
- [16] YU Xiaoying, BAO Zhenchuan, BARKER J R. Free radical reactions involving $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and Cl^- [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(2): 295-308.
- [17] XIE Pengchao, MA Jun, LIU Wei, et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals[J]. Water Research, 2015, 69: 223-233.
- [18] ZHOU Xuefei, LIU Dandan, ZHANG Yalei, et al. Degradation mechanism and kinetic modeling for UV/peroxydisulfate treatment of penicillin antibiotics[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 93-101.
- [19] QIAN Yajie, XUE Gang, CHEN Jiabin, et al. Oxidation of cefalexin by thermally activated persulfate: Kinetics, products, and antibacterial activity change[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 354: 153-160.
- [20] GUAN Yinghong, MA Jun, LI Xuchun, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxy-monosulfate system[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21): 9308-9314.
- [21] JIN Jing, EL-DIN M G, BOLTON J R. Assessment of the UV/chlorine process as an advanced oxidation process[J]. Water Research, 2011, 45(4): 1890-1896.
- [22] WATTS M J, LINDEN K G. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water[J]. Water Research, 2007, 41(13): 2871-2878.
- [23] WANG Ding, BOLTON J R, HOFMANN R. Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water[J]. Water Research, 2012, 46(15): 4677-4686.
- [24] SICHEL C, GARCIA C, ANDRE K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants[J]. Water Research, 2011, 45(19): 6371-6380.
- [25] YANG Wenbo, ZHOU Hongde, CICEK N. Treatment of organic micropollutants in water and wastewater by UV-based processes: A literature review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(13): 1443-1476.
- [26] YANG Xin, SUN Jianliang, FU Wenjie, et al. PPCP degradation by UV/chlorine treatment and its impact on DBP formation potential in real waters[J]. Water Research, 2016, 98: 309-318.
- [27] FANG Jingyun, FU Yun, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1859-1868.
- [28] ZHANG Weiqiu, ZHOU Shiqing, SUN Julong, et al. Impact of chloride ions on UV/ H_2O_2 and UV/persulfate advanced oxidation processes[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(13): 7380-7389.
- [29] GREBEL J E, PIGNATELLO J J, MITCH W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(17): 6822-6828.
- [30] GUO Kaiheng, WU Zihao, SHANG C, et al. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(18): 10431-10439.
- [31] WINKER M, TETTENBORN F, FAIKA D, et al. Comparison of analytical and theoretical pharmaceutical concentrations in human urine in Germany[J]. Water Research, 2008, 42(14): 3633-3640.
- [32] ZHANG Ruochun, YANG Yongkui, HUANG C H, et al. Kinetics and modeling of sulfonamide antibiotic degradation in wastewater and human urine by UV/ H_2O_2 and UV/PDS[J]. Water Research, 2016, 103: 283-292.
- [33] SUN Peizhe, MENG Tan, WANG Zijian, et al. Degradation of organic micropollutants in UV/ NH_2Cl advanced oxidation process[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(15): 9024-9033.
- [34] WU Zihao, FANG Jingyun, XIANG Yingying, et al. Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways[J]. Water Research, 2016, 104: 272-282.
- [35] SUN Peizhe, LEE Wanning, ZHANG Ruochun, et al. Degradation of DEET and caffeine under UV/chlorine and simulated sunlight/chlorine conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(24): 13265-13273.
- [36] LUO Jinming, LIU Tongcai, ZHANG Danyu, et al. The individual and co-exposure degradation of benzophenone derivatives by UV/ H_2O_2 and UV/PDS in different water matrices[J]. Water Research, 2019, 159: 102-110.
- [37] LI Ke, STEFAN M I, CRITTENDEN J C. Trichloroethene degradation by UV/ H_2O_2 advanced oxidation process: Product study and kinetic modeling[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(5): 1696-1703.
- [38] LI Ke, CRITTENDEN J. Computerized pathway elucidation for hydroxyl radical-induced chain reaction mechanisms in aqueous phase advanced oxidation processes[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(8): 2831-2837.

- [39] QIAN Yajie, GUO Xin, ZHANG Yalei, et al. Perfluorooctanoic acid degradation using UV-persulfate process: Modeling of the degradation and chlorate formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 772-781.
- [40] ZHOU Shiqing, ZHANG Weiqiu, SUN Julong, et al. Oxidation mechanisms of the UV/free chlorine process: Kinetic modeling and quantitative structure activity relationships[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(8): 4335-4345.
- [41] ZHOU Shiqing, YU Yanghai, ZHANG Weiqiu, et al. Oxidation of microcystin-LR via activation of peroxymonosulfate using ascorbic acid: Kinetic modeling and toxicity assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(7): 4305-4312.
- [42] ZHANG Tianqi, HUANG C H. Modeling the kinetics of UV/peracetic acid advanced oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(12): 7579-7590.
- [43] WANG Songlin, WU Junfeng, LU Xiuqing, et al. Removal of acetaminophen in the Fe^{2+} /persulfate system: Kinetic model and degradation pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1091-1100.
- [44] GUO Xin, MINAKATA D, CRITTENDEN J. On-the-fly kinetic Monte Carlo simulation of aqueous phase advanced oxidation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 9230-9236.
- [45] GUO Xin, MINAKATA D, CRITTENDEN J. Computer-based first-principles kinetic Monte Carlo simulation of polyethylene glycol degradation in aqueous phase UV/ H_2O_2 advanced oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10813-10820.
- [46] PINTO J H Q, KALIAGUINE S. A Monte Carlo analysis of acid hydrolysis of glycosidic bonds in polysaccharides[J]. *AIChE Journal*, 1991, 37(6): 905-914.
- [47] VINU R, LEVINE S E, WANG Lin, et al. Detailed mechanistic modeling of poly(styrene peroxide) pyrolysis using kinetic Monte Carlo simulation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 69(1): 456-471.
- [48] ATKINSON R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions[J]. *Chemical Reviews*, 1986, 86(1): 69-201.
- [49] KWOK E S C, ATKINSON R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(14): 1685-1695.
- [50] ATKINSON R. A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1987, 19(9): 799-828.
- [51] BÖHNHARDT A, KÜHNE R, EBERT R U, et al. Indirect photolysis of organic compounds: Prediction of OH reaction rate constants through molecular orbital calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(45): 11391-11399.
- [52] KLAMT A. Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants of oxygenated compounds based on molecular orbital calculations[J]. *Chemosphere*, 1996, 32(4): 717-726.
- [53] BAKKEN G A, JURIS P C. Prediction of hydroxyl radical rate constants from molecular structure[J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1999, 39(6): 1064-1075.
- [54] MINAKATA D, LI Ke, WESTERHOFF P, et al. Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical ($\text{HO}^{\bullet}$) reaction rate constants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(16): 6220-6227.
- [55] MINAKATA D, CRITTENDEN J. Linear free energy relationships between aqueous phase hydroxyl radical reaction rate constants and free energy of activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3479-3486.
- [56] MINAKATA D, SONG Weihua, CRITTENDEN J. Reactivity of aqueous phase hydroxyl radical with halogenated carboxylate anions: Experimental and theoretical studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(14): 6057-6065.

[作者简介] 黄金晶(1996—), 硕士研究生。电话: 19821276081, E-mail: hjj2481@163.com。通讯作者: 钱雅洁, 博士, 副教授。E-mail: yqian@dhu.edu.cn。

[收稿日期] 2022-03-01(修改稿)