

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Elektrochemická recyklace persíranového dekontaminačního média

Autor: Bc. Marta Burešová

Vedoucí práce: doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D.

Konzultantka: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

Praha, 2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Marta Burešová**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Elektrochemická recyklace persíranového dekontaminačního média**
(česky)

Název práce: **Electrochemical recycling of persulfate decontamination medium**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Vypracování přehledu o elektrochemické přípravě a výrobě persíranů, jejich chemii a mechanismech působení a využití persíranů v průmyslu.
2. Sledování a optimalizace parametrů elektrolýzy při recyklaci persíranového dekontaminačního média včetně teploty elektrolytu a chování korozních produktů v něm.
3. Stanovení podmínek recyklace a navržení dávkování stříbrných iontů do systému popř. nalezení jejich analogu.
4. Prokázání oxidačních schopností recyklovaného média včetně kvantifikace jeho účinnosti.

Doporučená literatura:

- [1] Demina, L. A., Yurishcheva, B. S. (1986). Determination of ammonium sulfate and bisulphate in electrolytic baths of ammonium persulfate production. *Industrial Laboratory*, 52(6), 498-499.
- [2] Zhu, J., Hii, K. K., Hellgardt, K. (2016). Toward a green generation of oxidant on demand: Practical electrosynthesis of ammonium persulfate. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(4), 2027-2036.
- [3] Yang, S., Cui, Y., Liu, Y., Liu, Z., Li, X. (2018). Electrochemical generation of persulfate and its performance on 4-bromophenol treatment. *Separation and Purification Technology*, 207, 461-469.
- [4] de F. Araújo, K. C., de P. Barreto, J. P., Cardozo, J. C. et al. (2018). Sulfate pollution: Evidence for electrochemical production of persulfate by oxidizing sulfate released by the surfactant sodium dodecyl sulfate. *Environmental Chemistry Letters*, 16(2), 647-652.
- [5] Další související literatura a podklady podle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Jméno a pracoviště konzultanta:

Ing. Kateřina Čubová, Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

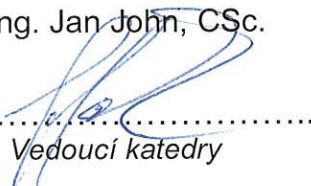
Datum zadání diplomové práce: 21. 10. 2019

Termín odevzdání diplomové práce: 4. 5. 2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.


.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.


.....
Vedoucí katedry

V Praze dne 21. října 2019



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


.....
Děkan

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Elektrochemická recyklace persíranového dekontaminačního média“ vypracovala samostatně, pod odborným vedením vedoucího práce a použila jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne

.....
Jméno Příjmení

Poděkování

Chtěla bych především poděkovat vedoucímu své diplomové práce, doc. Ing. Mojmiru Němcovi, Ph.D., za odborné vedení, téměř neomezenou trpělivost, ochotu a cenné rady při zpracovávání této práce. Dále děkuji Ing. Barboře Drtinové, Ph.D. za pomoc s měřením vzorků a Ing. Kateřině Čubové, Ph.D. za cenné rady.

Název práce: **Elektrochemická recyklace persíranového dekontaminačního média**

Autor: Bc. Marta Burešová

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D.

Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská,
České vysoké učení technické v Praze

Konzultant: Ing. Kateřina Čubová, Ph.D.

Abstrakt: Problematika vyřazování jaderných zařízení z provozu je dlouhodobě aktuální téma. Během vyřazování vzniká velké množství radioaktivních odpadů, které je nutno dále upravit a zpracovat pro finální uložení. To je důvodem, proč se upřednostňují dekontaminační metody, které umožňují recyklaci použitých médií a materiálů, a tím vedou ke snížení množství sekundárních odpadů. Cílem teoretické části bylo popsání chemie a mechanismu působení peroxodisíranů, které jsou hlavní složkou nového na KJCH vyvíjeného dekontaminačního média, dále vypracování přehledu o elektrochemické přípravě a výrobě persíranů, a také jejich využití v průmyslu. Experimentální část byla zaměřená na sledování a optimalizaci parametrů elektrolýzy při regeneraci persíranového dekontaminačního média, konkrétně vliv teploty elektrolytu, proudu, doby elektrolýzy a složení elektrolytu na vznik persíranů. Dále byly provedeny experimenty zaměřené na rozpouštění modelových substrátů regenerovaným dekontaminačním roztokem.

Klíčová slova: peroxodisíran draselný, recyklace, vyřazování, dekontaminace

Title: **Electrochemical recycling of persulfate decontamination media**

Author: Bc. Marta Burešová

Abstract: *Decommissioning of nuclear installations is a long term issue. During disposal, a large amount of radioactive waste is generated, which needs to be further treated and processed for their final disposal. This is the reason why such decontamination methods are preferred, which allow recycling of the used media and materials, thus reducing the amount of secondary waste. The aim of the theoretical part was to describe the chemistry and oxidation mechanism of persulphates, which are the main component of the decontamination medium being developed at KJCH. The second aim was to write a short overview about laboratory electrochemical preparation and industrial production of persulphates, and their use in industry. The experimental part was focused on monitoring and optimizing the parameters of electrolysis in the regeneration process of persulphate decontamination medium, especially the effect of the electrolyte temperature, current, time of electrolysis and electrolyte composition on the formation of persulphates. Furthermore, experiments focused at dissolving model substrates by a solution with generated persulphates were performed.*

Key words: potassium persulfate, recycling, decommissioning, decontamination

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Chemie persíranů.....	11
2.1	Využití persíranů v průmyslu.....	12
2.2	Elektrochemická příprava a výroba persíranů.....	14
2.3	Vybrané experimenty popsané v literatuře.....	15
2.3.1	Příprava peroxidisíranů z elektrolytu s nízkou koncentrací síranu a kyseliny ..	15
2.3.2	Elektrochemická příprava peroxidisíranu amonného s použitím bórem dopované diamantové elektrody.....	18
2.3.3	Elektrochemická příprava peroxidisíranu sodného s použitím rtuťové katody.	19
2.4	Stanovení peroxidisíranů.....	19
2.4.1	Vybraná metoda stanovení.....	19
2.5	Mechanismus působení persíranů.....	20
2.5.1	Vybrané metody aktivace.....	21
3	Experimentální část.....	23
3.1	Použité pomůcky a přístroje.....	23
3.2	Použité chemikálie.....	23
3.3	Schéma aparatury.....	24
3.4	Použité postupy elektrolýzy	25
3.4.1	Elektrolyty simulující dekontaminační médium	25
3.4.2	Zpracování a uchování roztoků	26
3.4.3	Experimenty 1-6: Vliv teploty vodní lázně.....	27
3.4.4	Experimenty 7-8: Vliv postupného odebírání vzorků.....	27
3.4.5	Experimenty 9-16: Optimalizace doby trvání elektrolýzy	28
3.4.6	Experimenty 17-29: Vsádkové experimenty.....	28
3.4.7	Experimenty 30-34: Změny koncentrace a ox. stavu Cr v anodovém roztoku ..	29

3.5	Ředění vzorků.....	29
3.6	Metoda analýzy roztoků.....	30
3.6.1	Stanovení obsahu peroxidisíranu draselného	30
3.6.2	Postup stanovení Fe a Cr metodou AAS.....	33
4	Výsledky a diskuze	34
4.1	Experimenty 1-6: Vliv teploty.....	34
4.2	Závislost koncentrace peroxidisíranu na době trvání experimentu	35
4.2.1	Experimenty 7 a 8 s postupným odebíráním vzorků	35
4.2.2	Experimenty 9-16 s různou dobou trvání elektrolýzy	37
4.2.3	Vsádkové experimenty (experiment 17-29).....	42
4.3	Experimenty 30-34: Chování chromu a persíranů v elektrolytech.....	48
5	Shrnutí a závěr.....	51
6	Seznam použitých zkratk.....	53
7	Použitá literatura.....	54

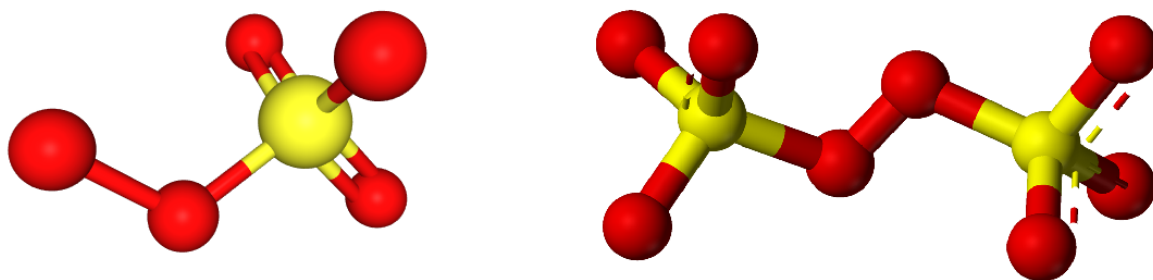
1 Úvod

Při vyřazování jaderných zařízení z provozu je cílem co nejvíce snížit kontaminaci a obsah radionuklidů ve vyřazovaných materiálech, což je spojeno s produkcí velkého množství sekundárního radioaktivního odpadu (RAO), který je nutné dále zpracovávat a ukládat. Z důvodu limitů omezených kapacit uložišť RAO, ceny ukládání a požadavků na fyzikálně-chemickou formu RAO je potřeba objemy radioaktivních odpadů redukovat na nezbytné minimum. V případě použitých dekontaminačních roztoků to znamená provést recyklaci aktivních složek nebo regenerovat dekontaminační médium jako takové a separovat přítomné radionuklidy. Pro tyto kroky je potřeba zvolit vhodné separační a regenerační procesy, které přímo souvisí s povahou a složením zpracovávaného použitého dekontaminační činidla. Je velkou výhodou, pokud se o regeneraci uvažuje již při jeho vývoji. Do něj vstupují různé ekonomické, chemické a technologické parametry, přičemž recyklace jeho složek nebo možnost jeho regenerace je velmi žádoucí a ovlivňuje všechny výše uvedené parametry.

V současné době probíhá na Katedře jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze ve spolupráci s ÚJV Řež, a. s. a společností Chemcomex a. s. projekt Ministerstva průmyslu a obchodu (MPO) FV10023 s názvem „Recyklovatelné dekontaminační médium pro vyřazování jaderných zařízení z provozu“, který se zaměřuje na tuto problematiku. Tato práce s tímto projektem přímo souvisí a zároveň navazuje na bakalářskou práci s názvem „Recyklace dekontaminačních médií“ a výzkumný úkol s názvem „Recyklace persíranového dekontaminačního média“.

2 Chemie persíranů

Peroxodisírany jako soli kyseliny peroxodisírové patří do širší skupiny látek, ve kterých je jeden z kyslíků v molekule kyseliny sírové nahrazen peroxidovou skupinou O_2^- . Do této skupiny, patří jak peroxosíranové ionty se strukturou zobrazenou na Obr. 1 vlevo, tak ionty peroxodisíranové se strukturou zobrazenou na Obr. 1 vpravo. Obecně je tato skupina triviálně nazývána persírany. V další textu bude důsledně rozlišováno, zda se jedná o konkrétní sůl nebo kyselinu nebo o blíže nespecifikovaný persíran nebo jejich směs.



Obr. 1: Vlevo stuktura peroxosíranového aniontu (National center for biotechnology information 2020) a vpravo struktura peroxodisíranového aniontu (vpravo)(Wikipedia 2019)

Persírany jsou se svým redoxním potenciálem nejsilnější oxidační činidla ze skupiny sloučenin s peroxidovou vazbou (O-O). V Tab. 1 jsou pro srovnání uvedeny redoxní potenciály vybraných oxidačních činidel.

Tab. 1: Přehled redoxních potenciálů [V] a elektrochemických reakcí vybraných oxidačních činidel (Scott et al. 2001; UCKO 1982)

Oxidační činidlo	reakce	Redoxní potenciál [V]
peroxodisíranová anion	$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq)$	2,1
ozón	$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	2,1
peroxid vodíku	$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1,8
manganistan draselný	$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	1,7
hydrogenperoxosírový anion	$HSO_5^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HSO_4^- + H_2O$	1,4

Volné persírové kyseliny jsou však málo stabilní, proto jsou obvykle používány jejich sodné, amonné nebo draselné soli. V případě peroxodisíranů jsou také nejdůležitější soli peroxodisíran

sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, peroxidisíran draselný $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a peroxidisíran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Jejich základní vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce

Tab. 2: Přehled základních vlastností peroxidisíranů: molární hmotnost [g/mol], registrační číslo CAS, rozpustnost při 25°C [g/l], hustota [g/cm³], vzhled (European chemicals agency 2010; Scott et al. 2001)

	Molární hmotnost [g/mol]	Registrační číslo CAS	Rozpustnost při 25°C [g/l]	Hustota [g/cm ³]	Vzhled
Peroxodisíran sodný	238,1	7775-27-1	730	2,59	Bílý prášek
Peroxodisíran amonný	228,2	7727-54-0	559	1,98	Bílá krystalická látka
Peroxodisíran draselný	270,3	7727-21-1	60	2,48	Bílý prášek

2.1 Využití persíranů v průmyslu

Persírany jsou důležitou součástí mnoha průmyslových procesů a komerčních produktů, ve kterých jsou využívány jejich silné oxidační schopnosti a také skutečnost, že po redukci přecházejí na ionty síranové, které jsou dále dobře zpracovatelné a relativně neškodné pro životní prostředí.

Peroxodisíran amonný je průmyslově využíván hlavně jako iniciátor polymerace pro emulzní polymeraci, jako oxidační bělidlo, čistič při výrobě desek s plošnými spoji, jako posilovač bělení v kosmetice pro bělení vlasů. (Fukuda 2019)

Peroxodisíran sodný se využívá jako iniciátor polymerace například pro výrobu polyvinylchloridu, polyakrylonitrilu, jako leptací prostředek, posilovač bělení v kosmetice pro bělení vlasů, pro bělení textilií a vývoj barviv, pro přípravu hydrogenperoxosíranů, nebo jako ošetřující činidlo pro desky s plošnými spoji. (Kong et al. 2002)

Peroxodisíran draselný se využívá jako iniciátor polymerace, pro čištění a leptání desek s plošnými spoji, pro povrchovou aktivaci mědi a hliníku, modifikované bělení a odbarvování škrobu, buničiny, textilu pro oxidační degradaci škodlivých plynů a pro čištění cirkulující vody. (Chemical Book nedatováno)

V současné době mezi největší výrobce peroxidisíranů patří firma PeroxyChem (www.peroxychem.com), dále také například DeugussaChem (www.spsdgs.com), United Initiators (www.united-initiators.com) nebo Mitsubishi Gas Chemical Company (www.mgc.co.jp/eng/).

Cena peroxidisíranů se liší podle typu soli a její čistoty, velkoobchodní průmyslové na světových trzích jsou uvedeny v Tab. 3. Aktuální maloobchodní ceny u běžných dodavatelů jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 3: Ceny peroxidisíranu v \$ za 1 tunu s jejich čistotami od různých výrobců, názvy výrobců jsou ve formě zkratk, které jsou dále vysvětleny (zdroj www.alibaba.com 2020)

Chemikálie	CZQDCC	SCCC	SCYCC	QOIAEX	CAZCMC	THCC
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	850 (>98,5%)	700 (98,5%)	700 (98,5%)	-	680 (>98,5%)	700 (98,5%)
Na ₂ S ₂ O ₈	1100 (99%)	1200 (99%)	1100 (≥99%)	1200 (>90%)	800 (>99%)	1100 (99,5%)
K ₂ S ₂ O ₈	2000 (>99%)	1850 (>99%)	1800 (99%)	2000 (99%)	1550 (99%)	615 (98,5%)

CZQDCC = Chang Zhou Qi Di Chemical Co., SCCC = SJZ Chenghui Chemical Co., SCYCC = Shandong Chuang Ying Chemical Co, QOIAEX = Qingdao Ocean Import And Export Co., CAZCMC = Changzhou Ao Zun Composite Material Co, THCC=Tai'an Health Chemical Co

Tab. 4: Ceny peroxidisíranu v Kč v maloobchodech za 1 kg s jejich čistotami z různých eshopů (2020)

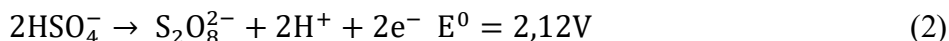
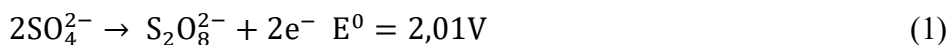
Chemikálie	P-lab	Penta	Lachner	Mach-chemikálie	Thermofisher
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	309 (p.a.)	281 (p.a.)	296 (p.a.)	393 (p.a.)	340 (p.a.)
Na ₂ S ₂ O ₈	539 (p.a.)	490 (p.a.)	461 (p.a.)	-	482 (p.a.)
K ₂ S ₂ O ₈	1037 (>99%)	-	780 (p.a.)	839 (>99%)	-

Z tabulky vyplývá, že ceny jednotlivých peroxidisíranů se ve velkoobchodní průmyslové výrobě i maloobchodech významně liší a velmi záleží i na výrobcu a čistotě. Velkoobchodní ceny peroxidisíranů jsou v přepočtu na stejné množství v maloobchodu mnohonásobně nižší. Při současném kurzu, kdy se (1USD = 22,1 Kč), je cena 1 tuny peroxidisíranu amonného z průmyslové výroby v rozpětí 14960 – 18700 Kč, na 1 kg tedy připadá cena 15 – 18,7 Kč, což je v porovnání s maloobchodní (281-393 Kč) téměř 20x nižší cena. Podobně to je i u ostatních peroxidisíranů. Z tohoto porovnání vyplývá, že způsob nákupu a čistota požadovaného produktu budou přímo vstupovat do ekonomické rozvahy o ceně persíranového dekontaminačního média a o jeho regeneraci.

2.2 Elektrochemická příprava a výroba persíranů

Průmyslová výroba persíranů se provádí převážně elektrolýzou síranů v kyselém prostředí, během elektrolýzy probíhají zejména následující reakce:

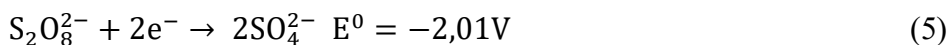
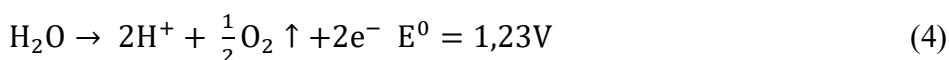
Na povrchu anody:



Na povrchu katody:



Kromě hlavních reakcí v systému probíhají následující vedlejší reakce.



Pro získání čistých peroxodisíranů a zlepšení účinnosti se využívají elektrolyty z vysoce koncentrovaných síranů a kyseliny sírové. (Yang et al. 2018)

Peroxodisíran amonný se elektrolyticky připravuje daleko snadněji, než peroxodisíran sodný. Ke zvýšení účinnosti elektrolytického procesu se používají polarizátory, zejména anionty kyanidové, thiokyanidové, kyanátové, fluoridové, hexakynoželezatanové, hexakynoželezitanové, chloridové a chloristanové.

Příprava peroxodisíranu sodného obvykle probíhá přímou elektrolýzou vodného anodového roztoku složeného z 5-9% sodných, 12-30% síranových, 1-4% amonných a 20% persíranových iontů v elektrolytickém článku s chráněnou katodou (katoda, která je od anodového roztoku oddělena dielektrickým porézním materiálem, například diafragmou). Poslední složkou anodového roztoku je účinné množství polarizátoru. Elektrolýza probíhá při proudové hustotě na anodě alespoň 0,5A/cm², může probíhat i při proudové hustotě 1,5 A/cm², ale to už vznikají problémy spojené s tvorbou velkého množství vodíku na katodě a také jsou vysoké náklady za energii. Dalším důležitým parametrem elektrolýzy je teplota elektrolytu. Při teplotě elektrolytu nad 40 °C dochází k rozkladu peroxodisíranu. Nízké teploty naopak minimalizují hydrolyzu peroxodisíranu na nežádoucí peroxosíran. Z ekonomického i chemického hlediska jsou použitelné rozsahy teplot od 20 °C do 35 °C. (Radimer a McCaerhy 1979)

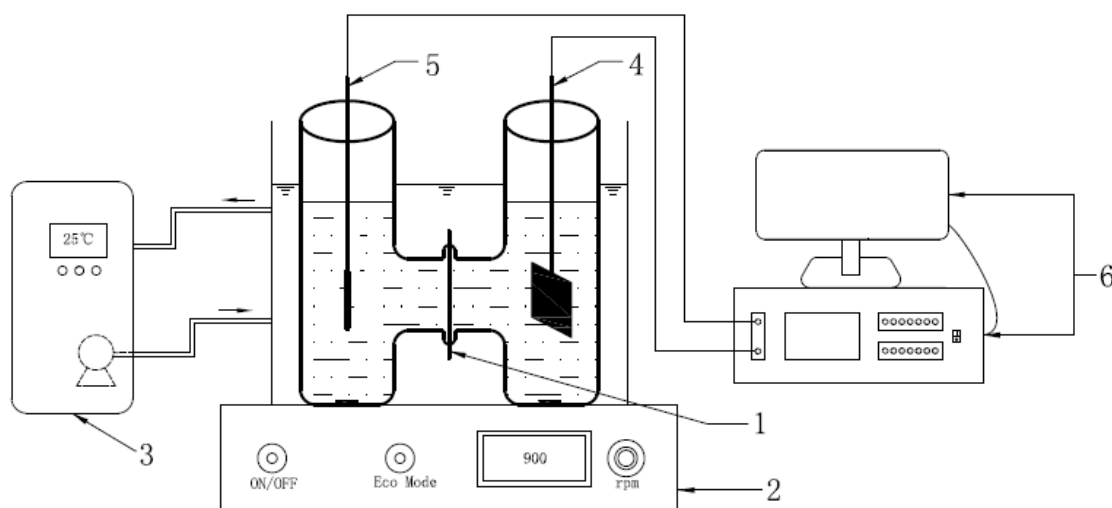
Použité materiály

Jako anoda je preferována platina, další možné materiály jsou oxid olovnatý, karbid křemíku a karbid chromu. Katoda bývá většinou olovená, dále se dá použít katoda z uhlíku a jiné kovové katody např. cín, hliník, zirkonium, platina, nikl a jejich sloučeniny. (Radimer a McCaerhy 1979)

2.3 Vybrané experimenty popsané v literatuře

2.3.1 Příprava peroxidisíranů z elektrolytu s nízkou koncentrací síranu a kyseliny

Tento experiment je kompletně popsán v (Yang et al. 2018). Záměrem autorů bylo pomocí vnějších parametrů popsat přípravu persíranů v jednoduché elektrolytické aparatuře.



Obr. 2: Náčrtek použité aparatury, 1-membrána pro výměnu protonů, 2-magnetická míchačka, 3-termostat s lázní o nízké teplotě, 4-katoda z platinového plátu, 5-anoda z platinového drátu, 6- počítačem řízený potenciostat/galvanostat (Yang et al. 2018)

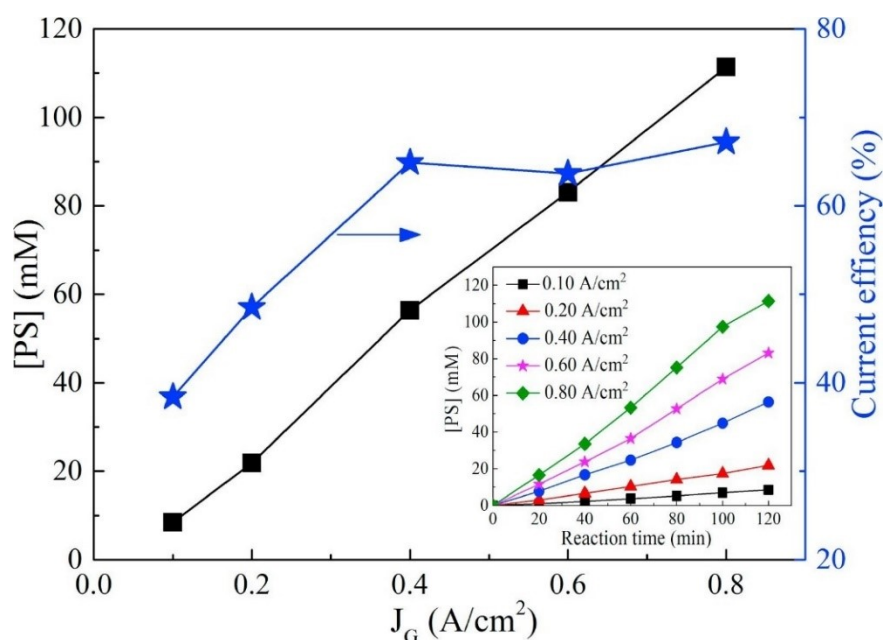
Na Obr. 2 je znázorněn náčrtek použité experimentální aparatury. Elektrolyt byl umístěn ve skleněné nádobě ve tvaru písmene H. Anodu tvořil platinový drát o průměru 0,5 mm a délce 37 mm a katodu platinová fólie o rozměru 2 cm x 2 cm. Anodový a katodový prostor byly odděleny membránou pro výměnu protonů a každý prostor byl míchán kontinuálně 900 ot/min. Chlazení elektrolytu na 25 °C zajišťoval termostat s lázní o nízké teplotě. Pro zajištění konstantního proudu byl použit počítačem řízený potenciostat/galvanostat.

Celkový objem aparatury byl 200 ml, do anodového prostoru bylo nalito 100 ml roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nebo Na_2SO_4 a do katodového prostoru 100 ml roztoku Na_2SO_4 . Pro stanovení koncentrace persíranů byly z anodového prostoru po 20 minutách odebírány vzorky o objemu 100 μl . Celková doba elektrolýzy byla 120 minut.

Koncentrace persíranu sodného byla po provedení experimentu 37,66 mM a persíranu amonného 111,38 mM. Maximální proudová účinnost pro tvorbu persíranu amonného byla asi 3x větší (67%) než pro tvorbu persíranu sodného (22%).

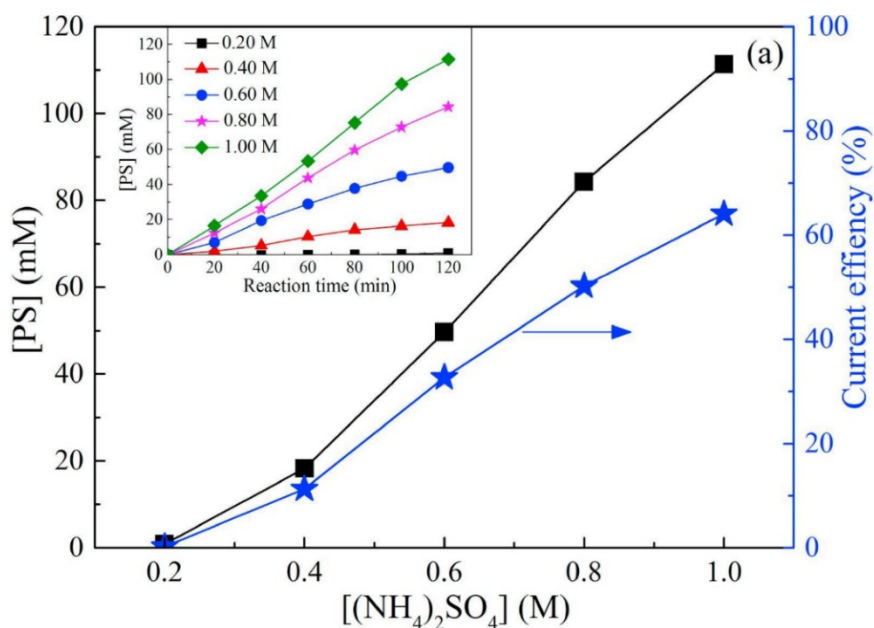
Během experimentů (Yang et al. 2018) byly sledovány následující parametry:

- Vliv proudové hustoty – ta je důležitý produkční parametr, který je ovlivněn například aktivní plochou elektrody, vloženým napětím a odporem elektrolytu. Z grafu Obr. 3 je vidět, že koncentrace persíranu v experimentu téměř lineárně vzrůstala mezi 0,1 – 0,8 A/cm². Proudová účinnost narůstala od 0,1 do 0,4 A/cm² a mezi 0,4-0,8 A/cm² byla konstantní, protože je pravděpodobně dosaženo konkurenční rovnováhy mezi vývojem kyslíku a oxidací síranů.



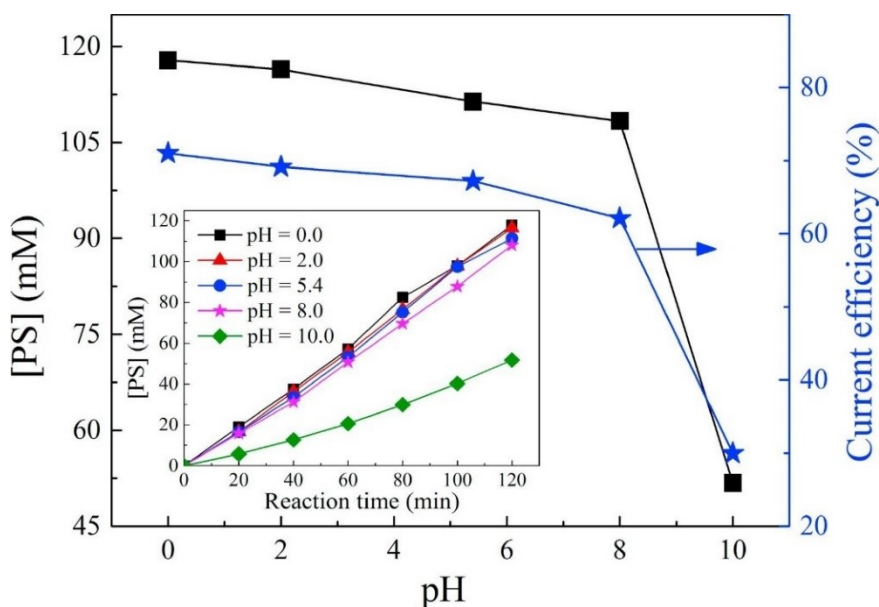
Obr. 3: Graf závislosti koncentrace generovaného persíranu a proudové účinnosti na proudové hustotě po 120 minutách elektrolýzy. Vložený graf znázorňuje generaci persíranu v čase pro různé proudové hustoty. (Yang et al. 2018)

- Vliv koncentrace síranů – z grafu (Obr. 4) je vidět, že se výtěžek s rostoucí koncentrací síranů téměř lineárně zvyšuje. Proudová účinnost roste z 0,24% do 64%. (Yang et al. 2018)



Obr. 4: Graf závislosti koncentrace generovaného persíranu a proudové účinnosti na počáteční koncentraci síranu amonného při délce elektrolýzy 120 minut. Vložený graf znázorňuje generaci persíranu v čase pro různé koncentrace síranu amonného. (Yang et al. 2018)

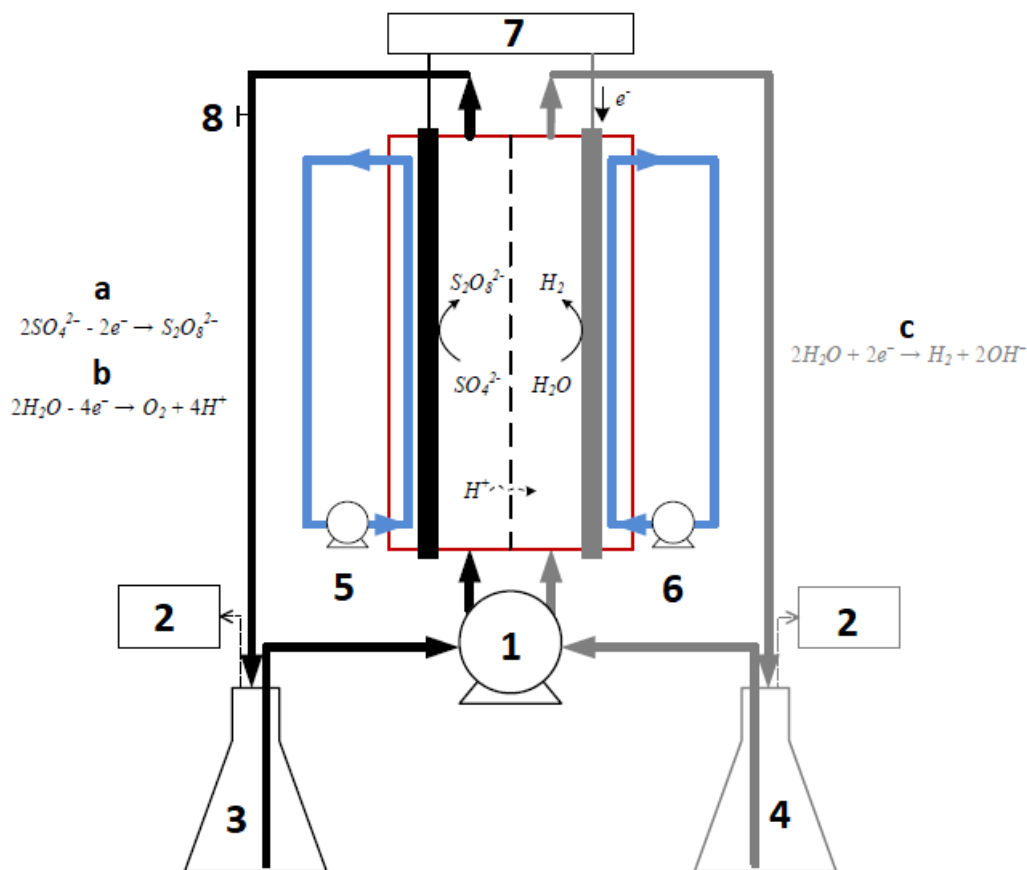
- Vliv počátečního pH na tvorbu persíranu – na Obr. 5 lze pozorovat, že produkce persíranu se s rostoucím pH postupně snižuje, v intervalu pH 8-10 dochází k dramatickému poklesu produkce persíranu a proudové účinnosti. Silně kyselý roztok tedy zvýhodňuje tvorbu persíranu.



Obr. 5: Graf závislosti výroby persíranu a účinnosti proudu na počátečním pH. Vložený graf znázorňuje závislost tvorby persíranu v čase pro různé počáteční pH. (Yang et al. 2018)

2.3.2 Elektrochemická příprava peroxidisíranu amonného s použitím bórem dopované diamantové elektrody

Tento experiment je kompletně popsán v (Zhu et al. 2016). Záměrem autorů bylo připravit persíran v elektrolytické aparatuře s cirkulujícím elektrolytem.



Obr. 6: Schéma použité aparatury a probíhající reakce na elektrodách: 1 - čerpadlo, 2 - plynové čítače, 3 - zásobník anodového roztoku, 4 - zásobník katodového roztoku, 5 - bórem dopovaná diamantová anoda, 6 - katoda z nerezové oceli, 7 - zdroj stejnosměrného proudu, 8 - odběr kapalného vzorku, a - tvorba peroxidisíranu oxidací, b - rozklad vody za uvolnění kyslíku, c - rozklad vody za uvolnění vodíku

Peroxodisíran amonný byl připraven elektrolýzou 100 ml elektrolytu složeného z 2M H₂SO₄ a 2M (NH₄)₂SCN. Jako anoda byla použita bórem dopovaná diamantová elektroda, katoda byla z nerezové oceli přičemž obě elektrody měly rozměr 45 mm x 95 mm x 2 mm s ponořenou plochou elektrody 10 cm². Schéma použité aparatury je na Obr. 6. Anodový i katodový roztok cirkuloval s průtokovou rychlostí 200 ml/min. Elektrolyty byly nepřetržitě čerpány mezi elektrochemickou celou a příslušným zásobníkem. Cely byly odděleny iontově selektivní membránou. Experimenty byly prováděny při proudové hustotě 150 mA/cm² a teplotě menší než 15 °C po dobu 3 hodin. Z dosažených výsledků bylo zjištěno, že produkce persíranu

amonného závisí na hustotě proudu, použitých elektrodách, teplotě, průtokové rychlosti a objemu elektrolytu. Maximální dosažený výtěžek byl 0,74M peroxodisíranu amonného. (Zhu et al. 2016)

2.3.3 Elektrochemická příprava peroxodisíranu sodného s použitím rtuťové katody

V tomto experimentu (Rossberger 1975) se peroxodisíran sodný připravoval elektrolýzou elektrolytu se složením 2,6-3,1 M Na₂SO₄ a 2,8-3,5 M H₂SO₄ s polarizátorem (kyanid nebo thiokyanatan). Koncentrace polarizátoru se udržovala konstantní. Stejně jako u předchozího experimentu elektrolyt cirkuloval přes elektrolytický článek, elektrolyt se v článku nacházel při každém průchodu pouze 0,37 sekund. Na rozdíl od předchozího experimentu nebyl elektrolyt mezi elektrodami (platinová anoda a rtuťová katoda) rozdělen a cirkuloval přes 1 nádobu. Objem elektrolytu byl 8 litrů, teplota elektrolytu byla udržována na mezi 16 °C a 22 °C. Doba elektrolýzy byla 6 hodin při proudové hustotě 300-1200 A/cm² a napětí 5,1 V, poté byl krystalický persoxodisíran oddělen centrifugací. Výtěžek peroxodisíranu se pohyboval okolo 62 %. Tento experiment byl cílený na průmyslovou výrobu velkého množství peroxodisíranu sodného. (Rossberger 1975)

2.4 Stanovení peroxodisíranů

Pro stanovení peroxodisíranu se dá použít několik metod. Mezi první metody, které byly použity pro stanovení peroxodisíranu se řadí jodometrické titrace. Jejich nevýhodou je ale nízká citlivost stanovení (>10⁻⁴ M). Další možností jsou spektrofotometrické metody, které mají daleko vyšší citlivost stanovení (>10⁻⁸ M) a nejsou tak časově náročné. Mezi vhodné přístrojové metody stanovení se řadí například iontová a plynová chromatografie. (Huang et al. 2002; Waclawek et al. 2017)

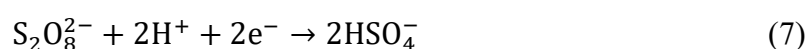
2.4.1 Vybraná metoda stanovení

Pro stanovení peroxodisíranu byla vybrána spektrofotometrická metoda. Ke stanovovanému vzorku se přidává 1,25M H₂SO₄, 0,4M Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O (FAS) a po 40 minutách se přidává 0,6M roztok NH₄SCN. Metoda je založena na oxidaci železnatých kationtů (Fe²⁺) na železitě (Fe³⁺) v kyselém prostředí. Vzniklé železitě kationty jsou následně komplexovány s thiokyanatanem (SCN⁻) za vzniku Fe(SCN)₃, který je spektrofotometricky stanovován. (Peroxychem 2009; Huang et al. 2002) Výhodou této metody je nízká mez detekce peroxodisíranu (2,1·10⁻⁴ M) a možné použití i pro velmi kyselé vzorky. (Waclawek et al. 2017) Nevýhodou je, že se touto metodou stanovuje celková koncentrace oxidačních činidel, které

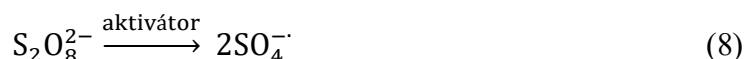
jsou schopny oxidovat železnaté ionty na železité. Současně při analýze roztoků obsahujících železo je nutné provádět odpovídající korekce stanovení jeho koncentrace, neboť poskytuje falešně pozitivní signál. V případě analýzy dekontaminačního roztoku byly prováděny korekce jak na přítomnost chromanů v roztoku, tak na přítomnost Fe^{3+} a to opět spektrofotometricky. (Šobová 2020)

2.5 Mechanismus působení persíranů

Peroxodisírany mají velmi vysoký oxidační potenciál (2,01 V), který odpovídá oxidačnímu potenciálu ozónu O_3 , z čehož vyplývá, že jsou velmi silná oxidační činidla. (Ike et al. 2018) Oxidační potenciál 2,01 V platí pro následující rovnici:



V nepřítomnosti katalyzátoru a za pokojové teploty jsou oxidační reakce peroxodisíranů velmi pomalé, proto se provádí tzv. aktivace neboli homolytické rozštěpení O-O vazby za vzniku vysoce oxidujících radikálů $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (Ike et al. 2018), které mají oxidační potenciál 2,5-3,1 V. Rovnice vzniku síranových radikálů:



Jako aktivátorů se využívá tepla, UV záření, ionizujícího záření nebo chemického přenosu elektronů (katalýza). (Naim a Ghauch 2016; Ike et al. 2018)

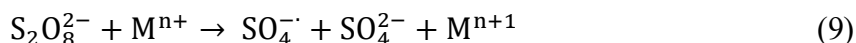
Nekatalyzovaných reakcí mnoho není, mezi nejznámější patří reakce Elbsova a Boylandova-Simsova. Jedná se o reakce, které spoléhají na nukleofilní vytěsnění peroxodivého kyslíku z persíranu. V Boylandově-Simsově reakci je nukleofilem neutrální aromatický amin, zatímco v Elbsově reakci je nukleofilem fenolátový anion nebo jeho tautomer. Kromě vedlejších reakcí v procesech nedochází k zapojení radikálů.

Další z předpokládaných neradikálových reakcí je interakce peroxodisíranu s povrchem oxidu železnatého a následná reakce s kontaminantem (v tomto případě se jednalo o 1,4-dichlorfenol). (Wacławek et al. 2017)

2.5.1 Vybrané metody aktivace

2.5.1.1 Aktivace sloučeninami přechodných kovů

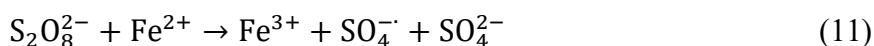
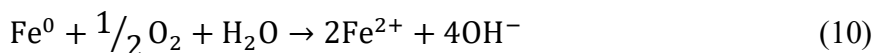
Pro technologie *in situ* (prováděné přímo v místě) je výhodnější aktivace sloučeninami přechodných prvků, než aktivace teplem či pomocí UV záření. Aktivace probíhá dle rovnice,



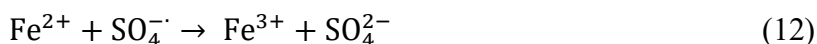
kde M značí sloučeninu kovu a n jeho oxidační číslo.

Využití mnoha kovů bylo i přes úspěšnou generaci síranových radikálů omezeno z důvodů vysokých nákladů a vysoké toxicity (např. Co(II), Ag(I)). (Naim a Ghauch 2016) V poslední době je nejvíce publikováno využití železa jako aktivátoru. (Ike et al. 2018)

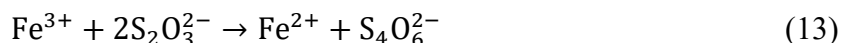
Byl navržen dvoustupňový proces aktivace železem s následujícími reakcemi:



Klíčovým faktorem u aktivace železem je poměr persíranu a železnatých kationtů. Když je moc velký nadbytek železnatých kationtů, tak dochází k reakci mezi těmito ionty a síranovými radikály. Rovnice reakce:



Úbytek síranových radikálů je nežádoucí, proto se musí obsah železnatých kationtů v průběhu aktivace hlídat. Jedním z možných řešení je postupné přidávání železnatých kationtů tak, aby byla jejich koncentrace v průběhu aktivace v daném poměru k persíranu, jak už bylo řečeno výše. Druhou možností je spustit reakci s malým množstvím železnatých kationtů pro aktivaci persíranu a poté se přidává redukční činidlo (například thiosíran) pro redukci železitých kationtů. Probíhá reakce dle rovnice:

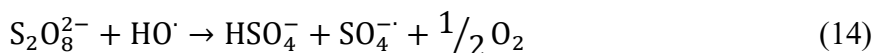


Další možností je regenerování železnatých kationtů elektrolýzou. (Ike et al. 2018; FMC Environmental Solutions 2010)

2.5.1.2 Aktivace peroxidem vodíku

Peroxid vodíku má stejně jako persíran relativně vysoký redoxní potenciál a stejně jako pro persíran pro něj mají přímé reakce s kontaminanty velmi malý význam z důvodu pomalé reakce. Ukázalo se však, že při kombinaci persíranu a peroxidu vodíku aktivuje persíran, a to i bez přidání aktivačního činidla. Tato reakce byla pozorována v podzemních vodách a

vodonosných vrstvách. Není jasné, jakými mechanismy tento aktivační proces probíhá, ale pravděpodobná je reakce peroxidu vodíku s minerálními sloučeninami za vzniku radikálů HO[·] a O₂^{·-}. Tyto radikály reagují s persíranem za vzniku radikálu SO₄^{·-} reakcí (14).



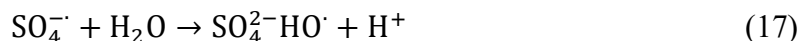
Z literatury je patrné, že může být peroxid použit jako aktivátor persíranového procesu a to i přes to, že není jasné, zda se peroxid přímo zapojuje do aktivace, nebo jen nepřímo do degradačních reakcí. (Devi et al. 2016)

2.5.1.3 Aktivace teplem

Persíran aktivovaný teplem byl navržen jako jednoduchý a čistý zdroj síranových radikálů, protože na rozdíl od jiných typů aktivace není nutné přidávat další chemikálie. (Dominguez et al. 2020) Přívod energie při vysoké teplotě (>50 °C) může způsobit tepelné štěpení O-O vazby za vzniku síranových radikálů.



Během tepelné aktivace persíranu byl nejvíce zastoupený hydroxylový radikál, to naznačuje, že se síranové radikály transformovaly na hydroxylové dle následující rovnice:



Tato rovnice ale probíhá pomalu, a proto ve většině systémů není moc důležitá. (Ike et al. 2018) Zvýšení rychlosti tvorby síranových radikálů lze dosáhnout vyšší teplotou systému. Na druhou stranu by se mělo také uvažovat o rozkladu persíranu, ke kterému při vyšších teplotách dochází. (Dominguez et al. 2020)

2.5.1.4 Aktivace zářením

Kromě chemických látek a tepla lze peroxidisíran aktivovat ultrazvukem a výhodně také různým zářením. Pro využití záření gama bylo provedeno jen málo studií, zatím se tak ukazuje, že pro odstranění organických nečistot z vody (i odpadní) oxidací peroxidisíranem je z ekonomického hlediska jako aktivátor nejvhodnější záření. Vlnová délka aktivačního UV má značný vliv na kvantový výtěžek procesu, maximum bylo nalezeno v intervalu vlnových délek 248-253,7 nm, kdy je kvantový výtěžek $\phi(\text{SO}_4^{\cdot-})$ 1,4. Rovnice aktivace pro UV záření jsou stejné jako u aktivace teplem (15) a (16). (Wang a Wang 2018; Herrmann 2007)

3 Experimentální část

3.1 Použité pomůcky a přístroje

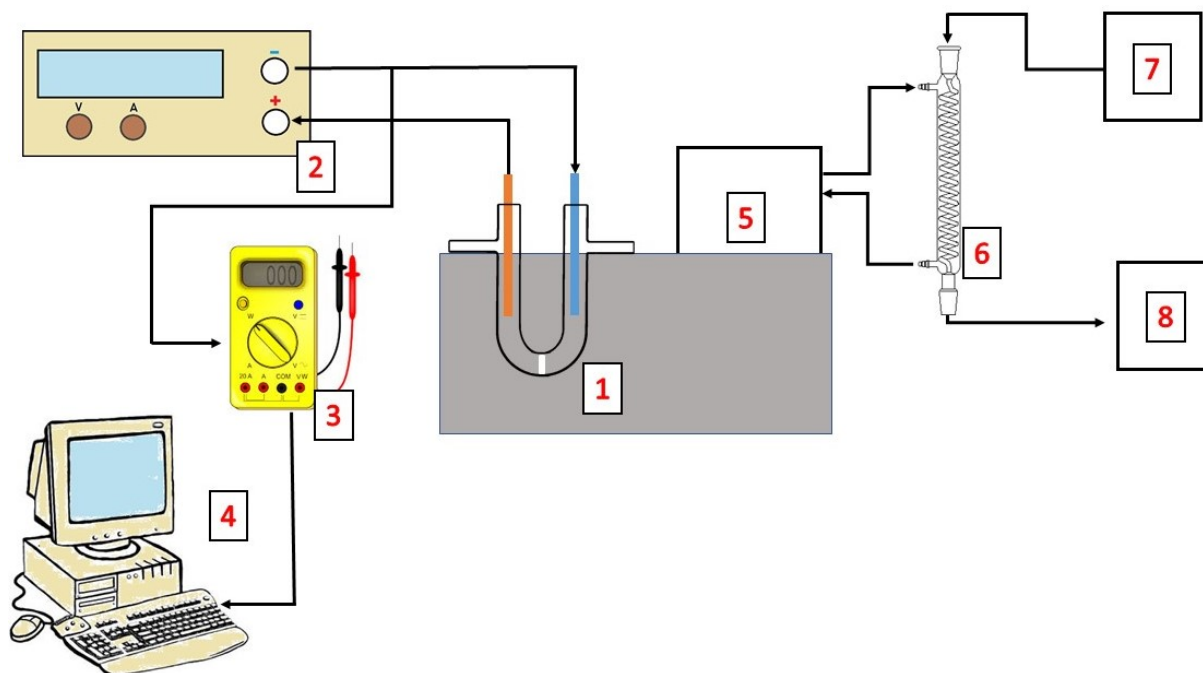
- spektrofotometr - Thermo Spectronic Helios ϵ se softwarem VISIONlite verze 2.1 (PC, Windows XP SP3, RS 232)
- stabilizovaný laboratorní zdroj stejnosměrného proudu – MANSION DPD-3030 0-30 VDC / 0-3 A, 90 W, tři kanálový s možností sériového a paralelního zapojení jednotlivých zdrojových modulů
- jednookruhový termostat – Grant Y6, typ VFP, Grant Instruments (Cambridge) Ltd.
- tyčková niklová elektroda 150 x Ø6 mm, drátová platinová elektroda 100 x Ø1 mm
- U-trubice s olivkami a fritou P3 (vnitřní průměr U-trubice: 20 mm, vzdálenost mezi středy obou ramen: cca 62 mm, výška U-trubice 160 mm, vnější průměr olivek cca 8 mm)
- termoreaktor Spectroquant TR 420, Merck
- centrifuga MPW 352, MPW MED.Instruments
- analytické váhy APX-200, Denver instruments
- automatické pipety Eppendorf Research s rozsahy 20 – 200 μ l, 100 – 1000 μ l a 500 – 5000 μ l, 1 – 10 ml, Eppendorf
- digitální multimetr METEX M-3860M, software pro logování hodnot napětí METEX ScopeView verze 1.09 PC, Windows XP SP3, RS 232)
- magnetická míchačka s ohřevem RH basic Ika s kontaktním teploměrem Ika ETS-D5 se zpětnou vazbou
- spirálový chladič
- AAS Varian AA240FS, Varian

3.2 Použité chemikálie

- kyselina sírová - H_2SO_4 , 96%, p.a., Lachema
- thiokyanatan amonný - NH_4SCN , p.a., Penta
- hexahydrát síranu amonno-železnatého - $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, p.a, Lachema
- síran draselný - K_2SO_4 , p.a., DORAPIS
- dusičnan stříbrný – AgNO_3 , p. a., Lachema
- oxid chromitý – Cr_2O_3 , p. a., Lachema
- oxid železnato-železitý – Fe_3O_4 , $\geq 97\%$ Alfa-Aesar

- peroxodisíran draselný – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 99\%$ Carl Roth
- chroman draselný – K_2CrO_4 , $\geq 98\%$, Lachema
- oxid železitý – Fe_2O_3 , p.a., Lachema
- spinel V17 syntetizovaný v ÚJV Řež, a. s.

3.3 Schéma aparatury



Obr. 7: Schéma elektrolytické aparatury pro přípravu peroxodisíranů

Základem aparatury je U-Trubice (1) naplněná elektrolytem, do kterého jsou ponořeny elektrody (niklová katoda a platinová anoda), které procházejí těsníci zátkami. Odvod vznikajících plynů a případné čerpání elektrolytu jsou zajištěny olivkami se vsazenými trubičkami. Anodová a katodová část U-trubice jsou odděleny skleněnou fritou, která omezuje míchání elektrodoových prostor. Elektrody jsou připojeny ke zdroji konstantního proudu/napětí (2). Experimenty běžely v režimu konstantního proudu 2,5A, proudová hustota byla vždy $1,22\text{A}/\text{cm}^2$, kromě experimentu 7, kde byly průběžně odebírány vzorky a nebyl doplňován elektrolyt. V experimentech se napětí měnilo v rozsahu 24-63 V, moduly zdroje byly proto zapojeny sériově (limit 2,5A a 64 V). Elektrody jsou paralelně připojeny k multimetru (3). Všechny naměřené hodnoty napětí jsou ukládány v PC (4) připojeném přes sériové rozhraní (RS232). Chlazení elektrolyzátoru zajišťuje jednobokový termostat (5), ze kterého jde voda do spirálového chladiče (6) a znovu se vrací do termostatu. Do chladiče přichází chladicí voda z kohoutku (7) a odtéká do výlevky (8). Pro

ilustraci je přiložena fotografie reálné aparatury (Obr. 8).



Obr. 8: Fotografie používané elektrolytické aparatury

3.4 Použité postupy elektrolýzy

3.4.1 Elektrolyty simulující dekontaminační médium

Elektrolyt E1 – čistý roztok pro přípravu persíranů

Elektrolyt byl připraven odvážením 1 g K_2SO_4 a doplněním na 100 g roztokem 5 % H_2SO_4 .

Elektrolyt E2 – připravený rozpouštěním oxidů

Použitý dekontaminační roztok byl připraven smícháním 380 ml vody, cca 10 mg $AgNO_3$, 10,92 g $K_2S_2O_8$ a 11,38 ml kyseliny sírové. Do takto připraveného roztoku bylo naváženo 33 mg Fe_2O_3 a 162 mg Cr_2O_3 . Směs byla temperována na 50 °C po dobu 3 hodin a poté ponechána zchladnout přes noc. Druhý den byly odfiltrovány zbytky nerozpuštěného Cr_2O_3 a Fe_2O_3 .

Elektrolyt E3 – připravený rozpouštěním solí příslušných kovů

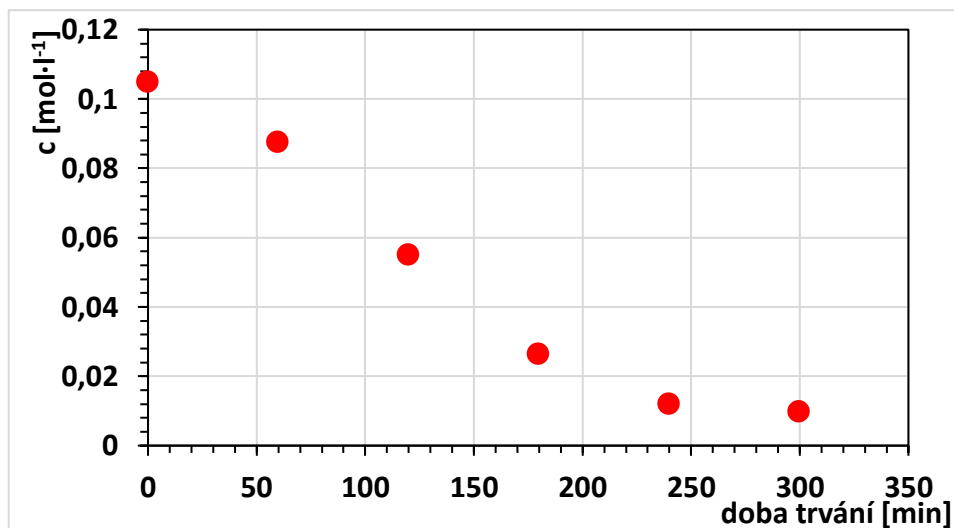
Elektrolyt E3 byl připraven se zvýšenou koncentrací Fe a Cr tak, aby při měření na AAS byla koncentrace Fe dostatečně nad limitem detekce a měření bylo přesnější – cílová koncentrace kovů v tomto roztoku byla přibližně $7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Fe a okolo $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Cr.

E3 simulující použitý dekontaminační roztok vznikl smícháním 380 ml vody s cca 10 mg AgNO_3 , 10,92 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a 11,38 ml kyseliny sírové. Do takto připraveného roztoku bylo dále naváženo 149,4 mg K_2CrO_4 a odpipetováno 1,4 ml zásobního roztoku Fe^{3+} iontů v 5% H_2SO_4 , který byl připraven tak, že do roztoku 0,036M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($2000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Fe) v 5% H_2SO_4 bylo přidáno ekvivalentní množství H_2O_2 (cca $40 \mu\text{l}/20\text{ml}$) pro oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} ionty.

Pro použití v experimentech 13-16, 18-20 a 22-24 byl E3 zahříván po dobu 5 hodin v ultrazvukové lázni při plném výkonu ultrazvuku a teplotě 50°C pro snížení koncentrace peroxidisíranu draselného a poté uchováván v chladničce, aby nedocházelo k dalším změnám koncentrace peroxidisíranu.

3.4.2 Zpracování a uchování roztoků

Pro elektrolytickou přípravu peroxidisíranu bylo třeba použít elektrolyt s nízkou počáteční koncentrací peroxidisíranů a dále bylo třeba ověřit stabilitu persíranů při vyšší teplotě používané při vsádkových experimentech. Vzorek použitého dekontaminačního roztoku (elektrolyt E3) byl umístěn do ultrazvukové lázně a při plném výkonu ultrazvuku zahříván po dobu 5 hodin při 50°C . Každou hodinu byl odebrán vzorek, ve kterém byla spektrofotometricky stanovena koncentrace peroxidisíranů. Ze závislosti na Obr. 9 je vidět, že po 5 hodinách ohřevu v ultrazvukové lázni při 50°C klesne koncentrace persíranů na méně než 10% původní hodnoty.



Obr. 9: Rozpadová křivka peroxidisíranu draselného – závislost koncentrace peroxidisíranu c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] na době ultrazvukování při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$

3.4.3 Experimenty 1-6: Vliv teploty vodní lázně

Do U-trubice elektrolytické aparatury (Obr. 7) bylo odměrným válcem odměřeno 70 ml elektrolytu E1. Chladicí lázeň byla tvořena jednookruhovým termostatem, který byl napojen na chladič (chlazení pouze vodou), další možností bylo cyklování vody pouze v termostatu bez připojeného chladiče a přidávání ledu podle potřeby do termostatu. Parametry jednotlivých experimentů jsou uvedeny v Tab. 5. Elektrolyza byla spuštěna při konstantním proudu 2,5 A. V průběhu elektrolyzy byly odebírány vzorky pro spektrofotometrické stanovení koncentrace oxidačních činidel. Záznam napětí byl zaznamenáván v PC.

Tab. 5: Přehled teplot chladicí lázně T_L [$^\circ\text{C}$], teplot elektrolytů T_{RS} [$^\circ\text{C}$] a způsob chlazení v experimentech 1-6.

Experiment č.	T_L [$^\circ\text{C}$]	T_{RS} [$^\circ\text{C}$]	Způsob chlazení
1	7,7-19	20-30	voda s ledem
2	5 až 8	23-26	voda s ledem
3	9,5-12	23-25	voda s ledem
4	12 až 14	26-32	voda s ledem
5	24-28,5	32-36,5	voda přes chladič
6	1,5-3	12 až 20	voda s ledem

3.4.4 Experimenty 7-8: Vliv postupného odebírání vzorků

Aparatura byla sestavena dle schématu zobrazeného na Obr. 7 bez zapojeného chladiče. Do U-trubice bylo odměrným válce odměřeno 70 ml elektrolytu E1 v experimentu 7 a elektrolytu E2 v experimentu 8. Byly odebírány vzorky anodového roztoku v časech uvedených v Tab. 11, pro

spektrofotometrické stanovení peroxodisíranu draselného (1 ml). V experimentu 8 bylo navíc odebíráno 10 ml anodového roztoku pro stanovení obsahu Fe a Cr pomocí AAS (atomovou absorpční spektrofotometrií). Dalším rozdílem bylo doplňování elektrolytu, u experimentu 7 nebyl elektrolyt doplňován, ale u experimentu 8 ano.

3.4.5 Experimenty 9-16: Optimalizace doby trvání elektrolýzy

Aparatura byla sestavena dle schématu zobrazeného na Obr. 7 bez zapojeného chladiče. Voda cirkulovala pouze v termostatu a teplota vodní lázně byla pomocí ledu udržována v teplotním rozmezí 1-3°C. Do U-trubice bylo pomocí odměrného válce odměřeno 70 ml elektrolytu. Jako elektrolyt byl v experimentech 9-12 použit E2 a v experimentech 13-16 E3. U posledně zmíněných experimentů byl elektrolyt před elektrolýzou umístěn na 5 hodin do ultrazvukové lázně při 50 °C (viz kap. 3.4.2) pro snížení obsahu peroxodisíranu draselného a poté uchováván v chladničce, aby se naopak zabránilo rozpadu zbylého peroxodisíranu draselného a vstupní koncentrace tak byly pro všechny experimenty podobné. Byly provedeny experimenty s různou dobou trvání elektrolýzy – 60, 90, 120, 150 minut. U každého experimentu byla nejdříve na 20 minut vyměněna katoda za anodu, aby v anodové (aktuálně katodové) části došlo k redukci chromanů na chromité ionty. Celkové doby elektrolýz jednotlivých experimentů po přehození elektrod jsou v Tab. 12 a Tab. 14.

3.4.6 Experimenty 17-29: Vsádkové experimenty

Aparatura byla sestavena dle schématu zobrazeného na Obr. 7 bez zapojeného chladiče. Voda cirkulovala pouze v termostatu a teplota vodní lázně byla pomocí ledu udržována v teplotním rozmezí 1-3°C. Do U-trubice bylo pomocí odměrného válce odměřeno 70 ml elektrolytu.

V experimentu 17 byl použit elektrolyt E3, který byl elektrolyzován po dobu 150 minut a poté byly odebrány vzorky pro měření AAS. U experimentu 17 nebyla provedena druhá elektrolýza, ale pro vsádkový experiment byl použit anodový roztok, který byl elektrolyzován pouze jednou.

V experimentech 18-20 byl elektrolyt E2 elektrolyzován 150 minut, následně byly z anodové i katodové části odebrány vzorky pro měření AAS a anodové roztoky byly slity dohromady.

Totéž bylo provedeno u experimentů 22-24 a 26-28 s tím rozdílem, že byl použit elektrolyt E3.

V dalším kroku bylo použito 70 ml ze slitých anodových roztoků jako elektrolyt pro další elektrolýzu. Po druhé elektrolýze byl odebrán anodový roztok a s ním byly provedeny vsádkové rozpouštěcí experimenty. Pro větší přehlednost je přehled experimentů uveden v Tab. 6.

Tab. 6: Přehled provedených experimentů 17-29

17	anodový roztok 1 x 35 ml	→		vsádkové experimenty = rozpuštění substrátů
18	anodový roztok 3 x 35 ml	elektrolýza 70 ml (21)	anodový roztok 1 x 35 ml	
19				
20				
22	anodový roztok 3 x 35 ml	elektrolýza 70 ml (25)	anodový roztok 1 x 35 ml	
23				
24				
26	anodový roztok 3 x 35 ml	elektrolýza 70 ml (29)	anodový roztok 1 x 35 ml	
27				
28				

K navážkám použitých substrátů - spinelu V17, Cr₂O₃ a magnetitu - bylo přidáno vždy 10 ml anodového roztoku. Vzorky byly následně umístěny do termoreaktoru a byly temperovány na teplotu 50 °C po dobu 5 hodin za občasného míchání. Poté byly vzorky centrifugovány (5 minut při 4500 RPM (2626 RCF) a odebraný roztok nad substrátem byl změřen na AAS.

3.4.7 Experimenty 30-34: Změny koncentrace a ox. stavu Cr v anodovém roztoku

Aparatura byla sestavena dle schématu zobrazeného na Obr. 7 bez zapojeného chladiče. Voda cirkulovala pouze v termostatu a teplota vodní lázně byla pomocí ledu udržována v teplotním rozmezí 1-3°C. Do U-trubice bylo pomocí odměrného válce odměřeno 70 ml elektrolytu. Elektrolýza byla provedena po dobu 4, 8, 12, 16 a 20 minut vždy s novým elektrolytem a z anodového roztoku bylo vždy odebráno 10 ml pro stanovení Cr metodou AAS a 1 ml pro spektrofotometrické stanovení persíranů.

3.5 Ředění vzorků

Při některých experimentech se koncentrace peroxodisíranu ve vzorku pohybovala nad stanovitelnou koncentrací spektrofotometrickou metodou, proto se vzorky musely ředit. Pro co nejmenší odchylky stanovení koncentrace peroxodisíranu ve vzorku bylo otestováno více roztoků k ředění. Byl připraven zásobní roztok 0,0045M peroxodisíranu draselného, z něj byly připraveny kontrolní vzorky odpipetováním množství uvedeného v Tab. 7 a doplněno na 1 ml. Poté bylo provedeno standardní měření vzorků spektrofotometricky, které je uvedeno v kapitole 3.6.1 a tento vzorek byl následně 2x zředěn 5% H₂SO₄, slepým vzorkem SL1 (1 ml demi vody + 10 ml roztoku 0,004M Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O v 1,25M H₂SO₄ + 0,2 ml 0,6M NH₄SCN) nebo slepým vzorkem SL2 bez Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O (1 ml demi vody + 10 ml 1,25M H₂SO₄ + 0,2

ml 0,6M NH_4SCN). Stanovené koncentrace peroxodisíranu draselného ve vzorcích jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab. 7: Objem odpipetovaného zásobního roztoku do vzorku V_{ZR} [μl], stanovené koncentrace c [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] vzorků bez ředění a po zředění slepými roztoky a kyselinou sírovou

	V_{ZR} [μl]	1000	500	750
bez ředění	c [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	0,005	0,002	0,004
ředění 5% H_2SO_4	c [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	0,003	0,002	0,003
	odchylka %	51,3	21,1	38,7
ředění SL1	c [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	0,005	0,002	0,004
	odchylka %	0,6	2,5	2,6
ředění SL2	c [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	0,005	0,002	0,004
	odchylka %	0,8	5,0	2,3

Byly stanoveny odchylky mezi stanovenou koncentrací vzorku před zředěním a po zředění. V Tab. 7 jsou tučně zvýrazněny nejmenší odchylky. Odchylky pro ředění roztoky SL1 a SL2 jsou srovnatelné, bylo zvoleno ředění roztokem SL1.

3.6 Metoda analýzy roztoků

3.6.1 Stanovení obsahu peroxodisíranu draselného

Pro spektrofotometrické měření koncentrace persíranů (Burešová 2019) byl vzorek připraven podle následujícího předpisu: 1 ml stanovovaného roztoku byl odpipetován do kádinky, následně bylo přidáno 10 ml roztoku 0,004M $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 1,25M H_2SO_4 . Tato směs byla ponechána 14 minut reagovat a poté bylo přidáno 0,2 ml 0,6M NH_4SCN . Ihned po přidání NH_4SCN byl vzorek spektrofotometricky změřen při vlnové délce 450 nm.

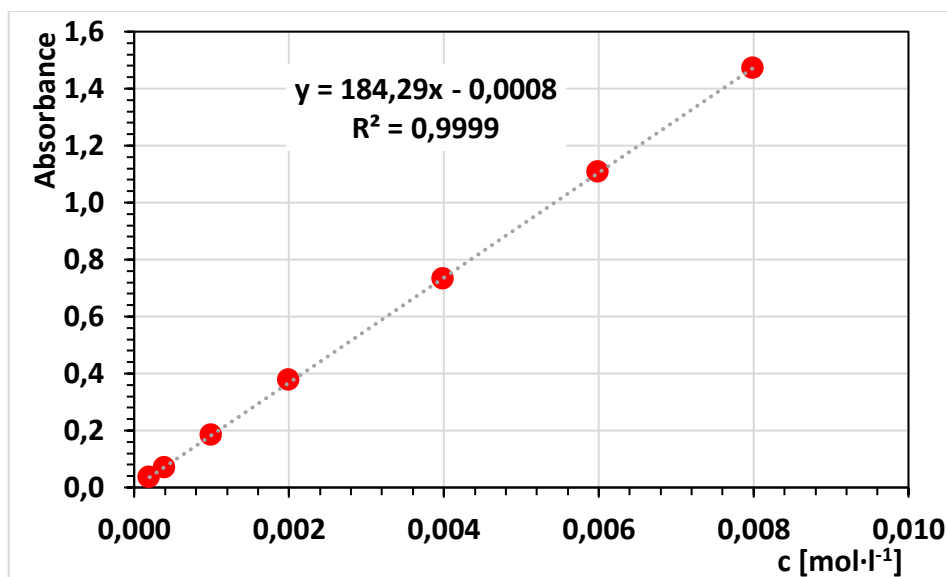
Uvedeným postupem byly nejprve analyzovány roztoky peroxodisíranu draselného o známých koncentracích. Roztoky byly připraveny přímo z odpovídající navážky soli nebo zásobního roztoku peroxodisíranu draselného o koncentraci 0,02 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Z naměřených hodnot byla sestrojena kalibrační křivka v rozmezí koncentrací peroxodisíranu draselného 0,0002 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ až 0,01 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ jako závislost absorbance na koncentraci vzorků proložená přímkou. Z rovnice kalibrační přímky byly vypočítány koncentrace peroxodisíranu draselného ve všech odebíraných vzorcích z experimentů.

Připravené roztoky NH_4SCN a $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ byly vždy po přípravě přefiltrovány, protože se v roztocích nacházely pevné nečistoty, které by mohly ovlivnit spektrofotometrické stanovení vzorku. Bylo také zjištěno, že v roztoku $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ se železo pomalu oxiduje

vzdušným kyslíkem a zvyšuje tak měřenou absorbanci vzorku, proto se před každým experimentem připravoval tento roztok nový. V Tab. 8 jsou naměřené a vypočítané hodnoty, ze kterých byla následně sestrojena kalibrační křivka (Obr. 10).

Tab. 8: Objem odpipetovaného zásobního roztoku peroxidisíranu draselného V_{ZR} [μl], naměřené hodnoty absorbance A [-], faktor zředění k [-] a koncentrace vzorku peroxidisíranu draselného c_{VZ} [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]

V_{ZR} [μl]	A [-]	k [-]	c_{VZ} [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
10	0,035	1120	0,0002
20	0,069	560	0,0004
50	0,183	224	0,0010
100	0,376	112	0,0020
200	0,732	56	0,0040
300	1,107	37	0,0060
400	1,471	28	0,0080



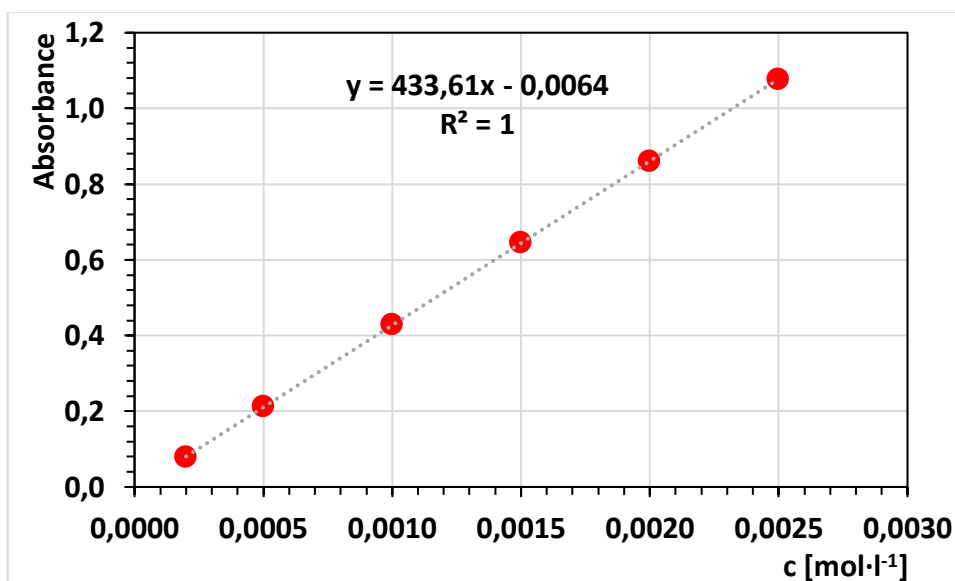
Obr. 10: Kalibrační křivka pro stanovení obsahu peroxidisíranu draselného ve vzorcích (závislost absorbance A [-] na koncentraci peroxidisíranu v roztoku [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] pro experimenty 1-6

Od experimentu 7 tato kalibrační křivka nestačila, absorbance vzorku během měření rostla, a to i když byl vzorek zředěn slepým vzorkem. Bylo proto nutné upravit koncentraci Fe^{2+} iontů. Bylo vyzkoušeno stanovení s méně i více koncentrovaným roztokem $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a nakonec byl jako optimální zvolen 3x koncentrovanější roztok ($0,012 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Odpovídajícím způsobem byla zvýšena koncentrace přidávaného NH_4SCN ($1,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Byla sestrojena nová

kalibrační křivka, podle které byla dále určovaná koncentrace peroxidisíranu draselného ve vzorcích. V Tab. 9 jsou naměřené a vypočítané hodnoty, ze kterých byla následně sestrojena kalibrační křivka (Obr. 11).

Tab. 9: Objem odpipetovaného zásobního roztoku peroxidisíranu draselného V_{ZR} [μl], naměřené hodnoty absorbance A [-], faktor zředění k [-] a koncentrace vzorku peroxidisíranu draselného c_{VZ} [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]

V_{ZR} [μl]	A [-]	k [-]	c_{VZ} [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
20	0,078	560	0,0002
50	0,211	224	0,0005
100	0,429	112	0,0010
150	0,645	75	0,0015
200	0,860	56	0,0020
250	1,076	45	0,0025



Obr. 11: Kalibrační křivka pro stanovení obsahu peroxidisíranu draselného ve vzorcích (závislost absorbance A [-] na koncentraci peroxidisíranu v roztoku [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] pro experimenty 7-34

Nejistota stanovení peroxidisíranu draselného ve vzorku byla určena z měření vzorků o známé koncentraci peroxidisíranu draselného. Pohybovala se mezi 0,5-2,6 %, proto je u vzorků se stanovovanou koncentrací peroxidisíranu draselného používán konzervativní odhad nejistoty stanovení 3 %.

Na základě metodiky uvedené v diplomové práci Terezy Šobové (Šobová 2020) byly koncentrace železa ve vzorcích přepočteny na falešně pozitivní signál a byla provedena korekce na přítomnost železa a chromu ve vzorcích.

3.6.2 Postup stanovení Fe a Cr metodou AAS

Z odebraných vzorků byly zředěním destilovanou vodou (pro měření Cr) nebo matricí (elektrolytem E3 bez rozpuštěných solí kovů) připraveny vzorky o objemu 10 ml. Vzorky byly měřeny na přístroji Varian AA240FS s programem PROMPT. Pro stanovování Cr ve vzorku byl použit plamen acetylen-oxid dusný a pro stanovování železa plamen vzduch-acetylen. Každý ze vzorků byl změřen 2x.

Hodnoty nejistot stanovení koncentrací Fe a Cr byly vypočteny tak, že byl nejprve vypočten aritmetický průměr ze dvou měření stejného vzorku, které bylo každé zatíženo odhadovanou 10% nejistotou typu B a výsledná nejistota byla vypočtena jako nejistota aritmetického průměru dle následujícího vztahu:

$$\sigma_{prům.} = \frac{1}{2} \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$$

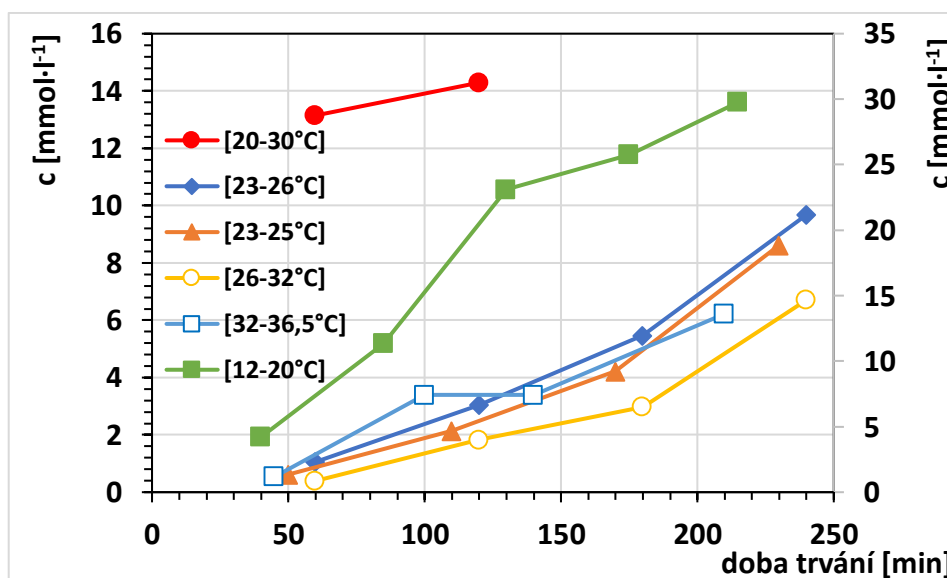
4 Výsledky a diskuze

4.1 Experimenty 1-6: Vliv teploty

První experimenty sloužily k optimalizaci teploty lázně pro co nejvyšší výtěžek peroxidisíranů. Z grafu na Obr. 12 je zřejmé, že výtěžek peroxidisíranu draselného rostl s klesající teplotou reakční lázně. Jedinou výjimku tvoří krátký experiment s teplotou reakční směsi mezi 20-30 °C (červený kroužek), tak vysoký nárůst na začátku experimentu se nepodařilo vysvětlit ani zopakovat, proto bylo pro další experimenty použito chlazení ledem na teplotu 1-3 °C, kterému odpovídá zelená křivka s teplotou reakční směsi 12-20°C.

Tab. 10: Změřené teploty lázně $T_{\text{Lázně}} [^{\circ}\text{C}]$, teploty reakční směsi $T_{\text{RS}} [^{\circ}\text{C}]$, způsoby chlazení a celkový prošlý náboj $Q [\text{kC}]$ pro experimenty 1-6

Experiment	$T_{\text{Lázně}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{RS}} [^{\circ}\text{C}]$	způsob chlazení	$Q [\text{kC}]$
1.	7,7-19	20-30	voda s ledem	16,92
2.	5 až 8	23-26	voda s ledem	34,38
3.	9,5-12	23-25	voda s ledem	33,42
4.	12 až 14	26-32	voda s ledem	34,56
5.	24-28,5	32-36,5	voda přes chladič	30,24
6.	1,5-3	12 až 20	voda s ledem	31,41



Obr. 12: Graf závislosti koncentrace peroxidisíranu [mol·l⁻¹] na době trvání experimentu [min] pro experimenty 1-6 při různých teplotách reakční směsi (elektrolytu) vedlejší osa Y platí pro experiment 6 (zelený čtverec, 12-20 °C)

4.2 Závislost koncentrace peroxidisíranu na době trvání experimentu

Optimální doba elektrolýzy poskytující nejvyšší výtěžky peroxidisíranu byla testována dvěma způsoby. Prvním z nich bylo postupné odebírání vzorků, a to buď bez doplňování elektrolytu, nebo doplňováním odebrané množství elektrolytu ze zásobního roztoku. V druhém byly vzorky odebírány až na konci elektrolýzy.

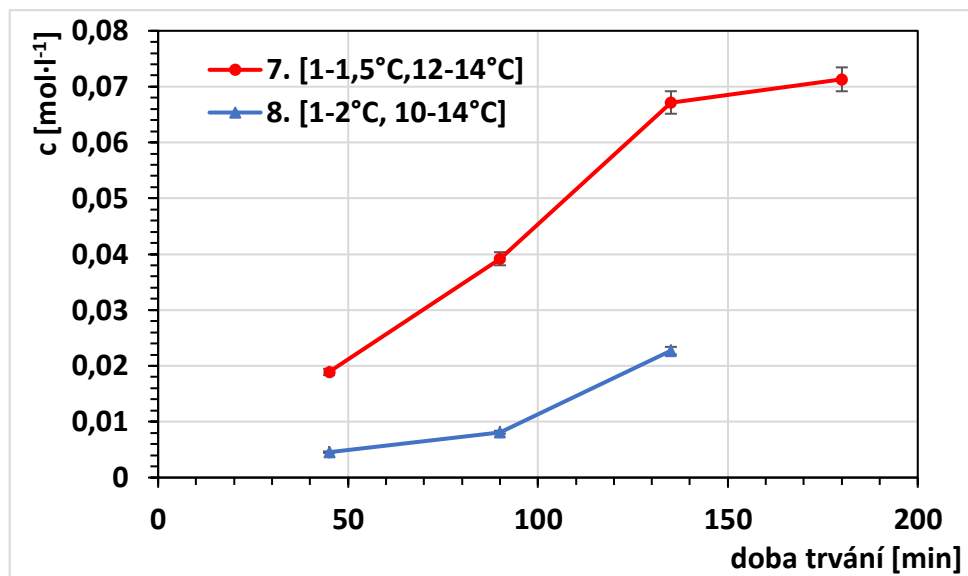
4.2.1 Experimenty 7 a 8 s postupným odebíráním vzorků

Nevýhodou postupného odebírání bez doplňování elektrolytu bylo klesání hladiny v U-trubici, což mělo za následek změnu proudové hustoty během elektrolýzy. Při postupném odebírání s doplňováním odebraného elektrolytu se měnilo složení elektrolytu, protože během elektrolýzy dochází například k vylučování kovů na elektrodách, jejich migraci k elektrodám v závislosti na speciaci, rozkladu persíranů na katodě nebo naopak k jejich vzniku na anodě. Výsledky z Tab. 11 jsou graficky znázorněny na Obr. 13.

Tab. 11: Naměřené koncentrace peroxidisíranů ve vzorku [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] s jejich nejistotami v čase odběru [min] a celkový prošlý náboj Q [kC] pro 7. a 8. experiment

7.				8.			
t [min]	c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	Q [kC]	t [min]	c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	Q [kC]
45	0,0189	0,0006	6,75	45	0,0045	0,0001	6,75
90	0,0392	0,0012	13,50	90	0,0081	0,0002	13,50
135	0,0672	0,0020	20,25	135	0,0227	0,0007	20,25
180	0,0713	0,0021	27,00				

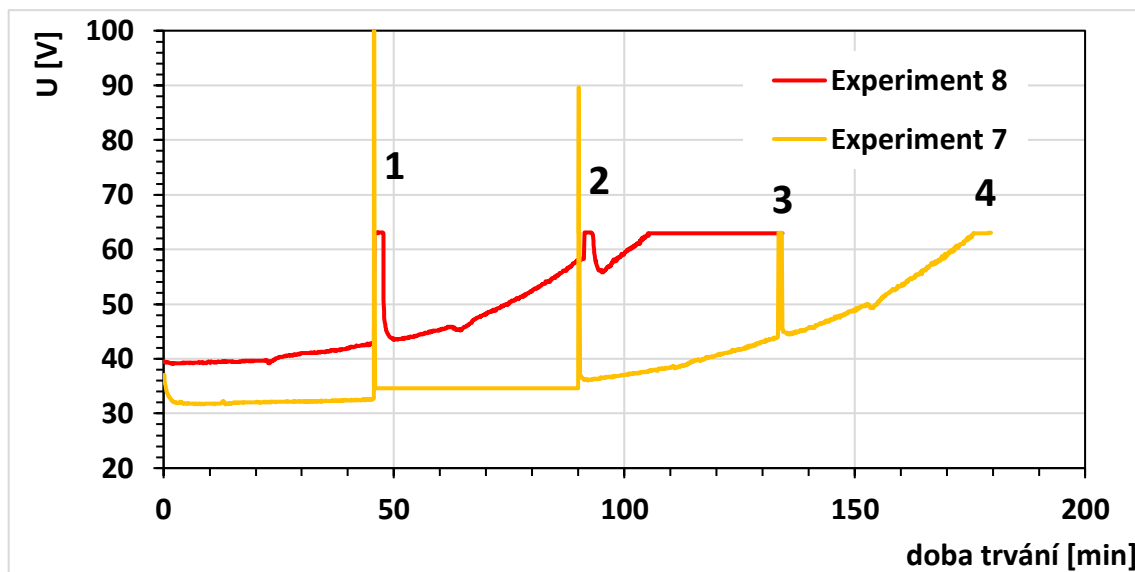
Jak je z grafu Obr. 13 patrné, u experimentu 7, kdy byl použit elektrolyt E1 je nárůst koncentrace peroxidisíranů daleko strmější. V porovnání s předchozími experimenty je výsledná koncentrace téměř dvojnásobná, takto výsledná koncentrace mohla být způsobena dosažením nižší teploty reakční směsi. U experimentu 8 lze pozorovat velmi pozvolný nárůst, který mohl být z velké části způsoben výměnou více než 1/6 (11 ml z 60 ml) roztoku elektrolytu při každém odběru vzorku.



Obr. 13: Závislost koncentrace peroxidisíranů c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] na době trvání experimentu [min] pro experimenty 7 a 8

Dalším vlivem je zcela jistě přítomnost iontů kovů, neboť i v odpovídajících experimentech bez průběžného odebrání a doplňování elektrolytu jsou dosahované koncentrace persíranů nižší (viz kap. 4.2.2). Experiment 7 s elektrolytem E1 také ukazuje, že připravit persírany z čistého roztoku síranu draselného v H_2SO_4 je relativně snadné i v neoptimalizovaném systému, a to i pouze v režimu konstantní proudové hustoty.

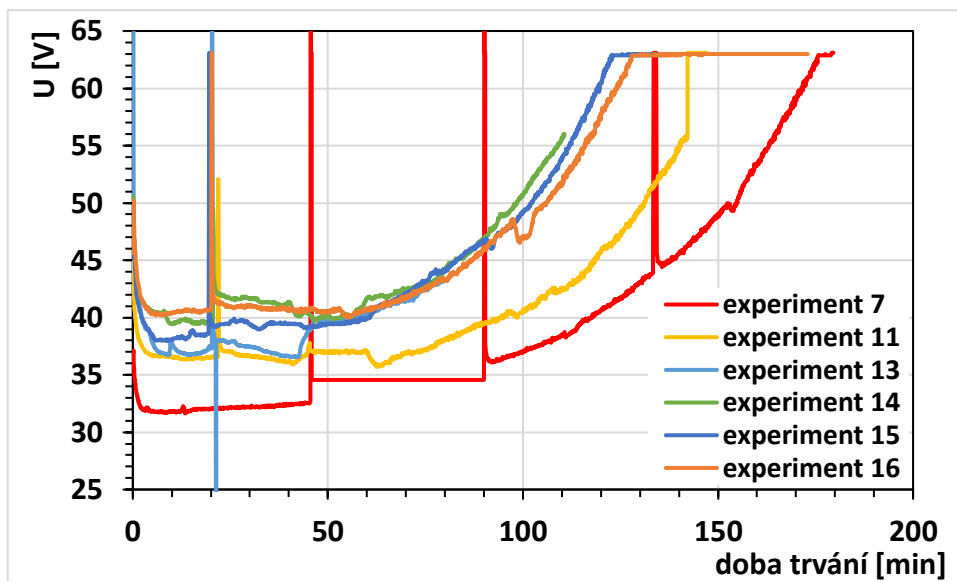
Na Obr. 14 je znázorněn průběh napětí v čase během experimentu. Číslice 1-4 označují odběry vzorků. Z průběhu napětí v režimu konstantního proudu je zřejmé, že vodivost elektrolytu v experimentu 8 je v porovnání s experimentem 7 vyšší a v průběhu experimentu roste rychleji pravděpodobně díky obsahu solí kovů a indukovaným chemickým změnám.



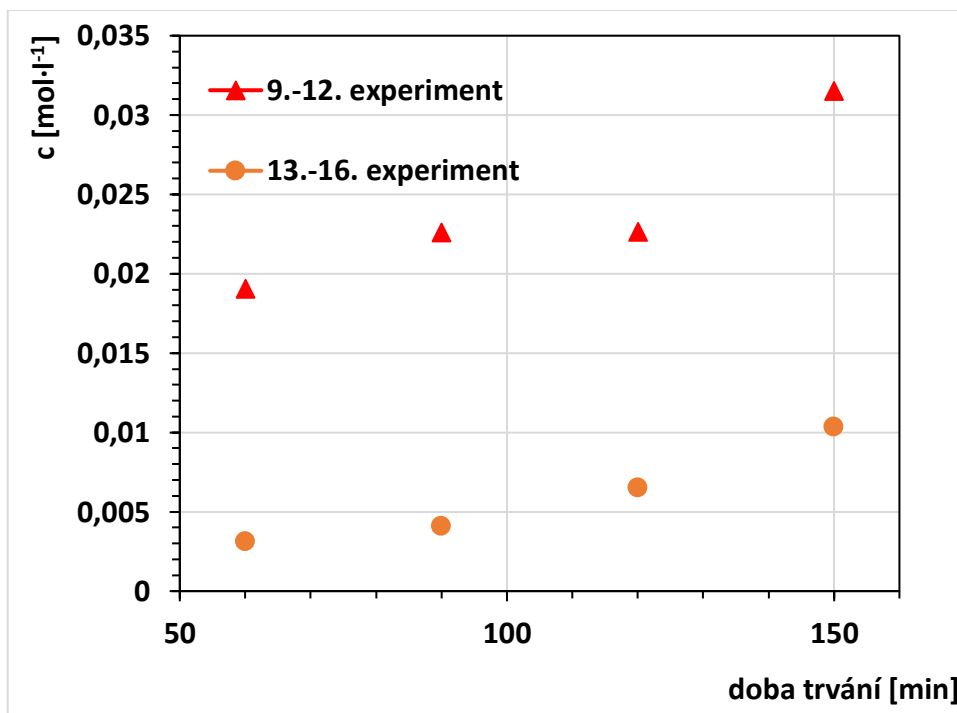
Obr. 14: Záznam závislosti průběhu napětí U [V] na době trvání [min] experimentů 7 a 8

4.2.2 Experimenty 9-16 s různou dobou trvání elektrolýzy

Na Obr. 16 je graf závislosti koncentrace peroxidisíranu na době trvání elektrolýzy pro 2 sady experimentů. V první sadě (experiment 9-12) byl použit elektrolyt E2, který byl připravován rozpouštěním oxidů, koncentrace železa v tomto elektrolytu byla velmi nízká, proto mohlo docházet k větším odchylkám při stanovování metodou AAS. U druhé sady experimentů (experimenty 13-16) byl použit elektrolyt, který byl připravovaný rozpouštěním solí, tudíž šlo ovlivnit koncentraci chromu i železa, aby byly nad limitem stanovitelnosti a docházelo tak k menším odchylkám. Jelikož každá sada experimentů měla jiný elektrolyt, je vynesena závislost koncentrace peroxidisíranů v čase ve dvou datových řadách (Obr. 16). U obou sad experimentů lze pozorovat nárůst peroxidisíranu v čase. Je také vidět, že v systému s vyšší koncentrací kovů vzniká persíranu méně, i když ostatní parametry elektrolýzy jsou podobné. Z grafu (Obr. 15) lze vypočítat, že experimenty s elektrolyty E2 a E3 (experimenty 11, 13-16) dosahují maximálního napětí dříve, než experiment 7, kde je použit elektrolyt E1 bez obsahu kovů. Z tohoto porovnání, lze usoudit, že má koncentrace iontů vliv na odpor elektrolytu, a tedy i na potenciál na elektrodě. V konečném důsledku má tedy koncentrace iontů vliv i na tvorbu persíranů.



Obr. 15: Záznam závislosti průběhu napětí U [V] na době trvání [min] experimentů 7, 11 a 13-16



Obr. 16: Graf závislosti koncentrace persíranů [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] na době trvání elektrolýzy [min]

V Tab. 12 jsou naměřené koncentrace kovů v katodovém a anodovém roztoku a také procentuální zastoupení Fe a Cr v katodovém a anodovém roztoku v porovnání s použitým dekontaminačním roztokem pro 1. sadu experimentů. Po 120 minutách elektrolýzy lze pozorovat značné rozdíly v koncentracích Fe i Cr v anodovém a katodovém roztoku. Na katodě dochází k vylučování kovů a jejich koncentrace klesá. Po 150 minutách elektrolýzy je v katodovém roztoku jen okolo 10-15% původní koncentrace kovů (Cr i Fe), ale v anodové se

jejich koncentrace drží stále okolo původní koncentrace (koncentrace kovů v použitém elektrolytu).

Tab. 12: Stanovené hodnoty koncentrací persíranů [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] v anodovém roztoku a naměřené hodnoty koncentrací Fe a Cr [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] s jejich nejistotami a procentuálním obsahem Fe a Cr v katodovém a anodovém roztoku v porovnání s připraveným použitým dekontaminačním roztokem E2 a celkový prošlý náboj Q [kC] pro experimenty 9-12.

					Fe			Cr			
		t [min]	c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	Q [kC]	c [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	%	c [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	%
9.	A	60	0,01905	0,0006	9,00	1,9	0,1	124	236,2	16,7	100
	K					2,0	0,1	130	253,0	17,9	107
10.	A	90	0,0226	0,0007	18,00	2,1	0,1	136	236,6	16,7	100
	K					1,9	0,1	123	252,7	17,9	107
11.	A	120	0,0226	0,0007	13,50	2,0	0,1	132	210,6	1,5	89
	K					1,1	0,1	71	178,1	1,3	75
12.	A	150	0,0315	0,0009	22,05	1,7	0,1	111	233,4	16,5	99
	K					0,1	0,01	8	34,0	2,4	14
Použitý dekontaminační roztok						1,6	0,1	100	236,1	1,7	100

Z tabulky je dále zřejmé, že sumární koncentrace železa v anodové a katodové části jsou významně vyšší než původní koncentrace. Na základě této skutečnosti byly kontrolovány objemy obou částí, povrch elektrod a také analytický postup stanovení železa na AAS.

Protože objemy elektrolytů v obou částech nevykazovaly odpovídající rozdíly, byla očištěna niklová katoda, ale ani tento zásah nezpůsobil pokles hodnot. Z tohoto důvodu byly provedeny ověřovací experimenty stanovení železa metodou AAS.

Na základě šachovnicového schématu (Obr. 17) byly připraveny sady vzorků o známé koncentraci Fe a Cr. Měření vzorků bylo provedeno 2x – nejdříve v den, kdy byly připraveny a poté po osmi dnech od přípravy.

c (Fe) [mg·l ⁻¹]				
10	X	X		X
5	X		X	X
2	X	X	X	
0	X		X	X
	0	20	100	200
	c (Cr) [mg·l ⁻¹]			

Obr. 17: Vybrané koncentrace pro přípravu vzorků

Výsledky měření připravených vzorků metodou AAS jsou uvedeny v Tab. 13. Měření vzorků bylo provedeno 2x. V den, kdy byly připraveny a po osmi dnech bylo provedeno opakované měření některých vzorků. Největší rozdíly stanovených koncentrací byly nalezeny pro nejnižší koncentrace železa ve vzorku, koncentrace chromu ve vzorku na stanovení železa měla zanedbatelný vliv. Na základě tohoto měření byl pro přesnější měření dále připraven a používán elektrolyt s koncentrací železa nejméně 7 mg·l⁻¹ (elektrolyt E3). Procentuální rozdíly byly pro 1. měření vypočítány dle vztahu:

$$\% \text{rozdíl} = 100 * \left(1 - \frac{c_{Fe}(1. \text{měření})}{c_{Fe}(\text{připraveno})} \right)$$

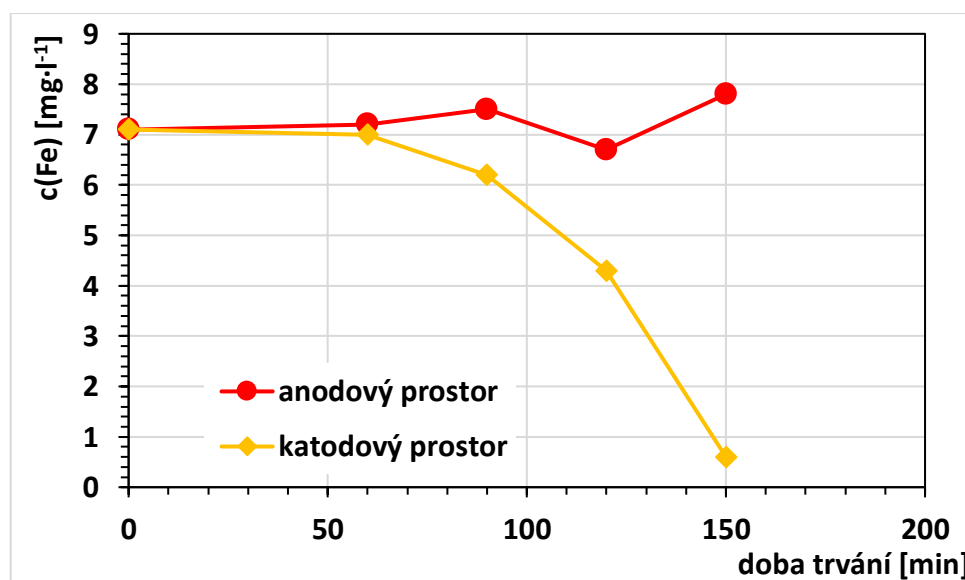
Pro druhé měření byly vypočítány stejným způsobem, jen byly dosazeny koncentrace naměřené při 2. měření. Rozdíly mezi 1. a 2. měřeními byly vypočítány stejným způsobem.

Další vsádkové experimenty byly provedeny s elektrolytem 3. V porovnání s první sadou experimentů se procentuální zastoupení kovů po sečtení % zastoupení nepohybuje v rámci nejistot výrazně nad 200%, takže pro účely experimentů je plně dostačující. Stejně jako u předchozí sady experimentů jsou značné rozdíly v koncentraci kovů po 120 a 150 minutách elektrolýzy, kdy se jejich zastoupení v katodovém roztoku pohybuje okolo 10-14% a v anodové okolo původních 100%.

Závislost koncentrace železa v anodovém a katodovém prostoru na době trvání experimentu pro experimenty 13-16 je zobrazena na Obr. 18. Naměřené hodnoty ukazují, že v průběhu elektrolýzy jsou kovy v katodovém prostoru postupně odstraňovány a současně, že železo i chrom jsou v elektrolytu přítomny i v aniontových formách. I v přítomnosti kovů koncentrace persíranů roste, v uvedeném uspořádání po 150 minutách vzrostla koncentrace na více jak 1,5x. Tyto skutečnosti jsou z pohledu regenerace dekontaminačního média dobrý výsledek.

Tab. 13: Přípravované koncentrace Cr a Fe ve vzorcích [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$], naměřené hodnoty koncentrací [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] metodou AAS s nejistotou, % rozdíl mezi připravenou a naměřenou koncentrací a % rozdíl mezi jednotlivými měřeními

c [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]		1. měření			2. měření			
Cr	Fe	c _{Fe} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	σ	% rozdíl	c _{Fe} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	σ	% rozdíl	% rozdíl 1. a 2. měření
0	10	10,4	0,7	3,6	10,0	0,7	0,5	4,2
0	5	5,8	0,4	13,7	5,9	0,4	15,3	1,8
0	2	2,4	0,2	17,3	-	-	-	-
0	0	0,1	0,0	-	-	-	-	-
20	10	10,1	0,7	1,4	9,7	0,7	2,9	4,4
20	2	2,5	0,2	19,3	2,1	0,1	3,8	19,2
100	5	5,7	0,4	12,1	5,6	0,4	10,7	1,7
100	2	2,4	0,2	17,2	2,1	0,1	3,8	16,2
100	0	0,1	0,0	-	-	-	-	-
200	10	10,3	0,7	3,0	10,3	0,7	3,0	0,1
200	5	6,0	0,4	16,4	6,2	0,4	19,5	3,7
200	0	0,2	0,0	-	-	-	-	-



Obr. 18: Graf závislosti koncentrace železa [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] v anodovém a katodovém prostoru na době trvání experimentu [min] pro experimenty 13-16

Tab. 14: Stanovené koncentrace persíranů [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] v anodovém roztoku a naměřené hodnoty koncentrací Fe a Cr [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] s jejich nejistotami σ a procentuálním obsahem Fe a Cr v katodovém a anodovém roztoku v porovnání s připraveným použitým dekontaminačním roztokem a celkový prošlý náboj Q [kC] pro experimenty 13-16

					Fe			Cr			
		t [min]	c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	Q [kC]	c [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	%	c [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	%
13.	A	60	0,0031	0,0001	9,00	7,2	0,4	101	104,9	7,4	97
	K					7,0	0,3	98	112,7	8,0	104
14.	A	90	0,0041	0,0001	18,00	7,5	0,4	105	125,5	8,9	116
	K					6,2	0,3	88	105,8	7,5	98
15.	A	120	0,0065	0,0002	13,50	6,7	0,3	95	98,6	7,0	91
	K					4,3	0,2	60	45,5	3,2	42
16.	A	150	0,0103	0,0003	22,05	7,8	0,4	110	107,6	7,6	100
	K					0,6	0,03	9	15,6	1,1	14
Použitý dekontaminační roztok						7,1	0,4	100	108,0	7,6	100

4.2.3 Vsádkové experimenty (experiment 17-29)

U vsádkových experimentů byl pro rozpouštění substrátu použit anodový roztok po elektrolýze. Cílem bylo ukázat, že v jednoduché laboratorní aparatuře je možné regenerovat modelový použitý dekontaminační roztok tak, že rozpouští čerstvý substrát – oxid nebo spinel Fe, Cr, Ni – simulanty hlavních stavebních složek korozních vrstev primárního okruhu. Výsledná koncentrace persíranů v anodovém roztoku uvedená v Tab. 15 nebyla sice moc vysoká, ale přesto se měřitelná část substrátů podařila rozpustit. V Tab. 16 jsou uvedeny koncentrace Fe a Cr v anodovém a katodovém roztoku a po rozpouštění substrátu. Z naměřených koncentrací a původních navážek bylo zjištěno, že bylo rozpouštěno 0,019 mg Cr_2O_3 , což odpovídá 0,1% navážky a 0,45mg Fe_3O_4 , což odpovídá 1,5% navážky.

Tab. 15: Naměřená koncentrace persíranů [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] před elektrolýzou a po elektrolýze s její nejistotou a celkový prošlý náboj Q [kC] pro experiment 17

	t [min]	c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	Q [kC]
17.	0	0,0084	0,0003	0
	150	0,0121	0,0004	21

U experimentů 18-20 byl použit elektrolyt E2, protože byly provedeny před zjištěním problému se stanovením železa o nízké koncentraci. V Tab. 17 jsou uvedeny naměřené hodnoty

koncentrací persíranů s jejich nejistotou. Koncentrace persíranů ve dvakrát elektrolyzovaném anodovém roztoku (experiment 21), který byl použit pro rozpouštění substrátu byla téměř 6x vyšší, než při vsádkovém experimentu 17.

Tab. 16: Naměřené hodnoty koncentrací Fe a Cr [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] v anodovém a katodovém roztoku a po rozpuštění substrátu v anodovém roztoku s jejich nejistotami pro experiment 17

		Fe			Cr		
		c [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	σ	%	c [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	σ	%
17.	K	1,6	0,1	22,5	26,2	1,9	-
	A	7,2	0,5	103,4	115,9	8,2	-
Vzorek po rozpuštění substrátu	Fe ₃ O ₄	39,8	2,8	-	-	-	-
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	117,2	8,3	-

Tab. 17: Naměřená koncentrace persíranů [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] po elektrolyzách v experimentech 18-21 a před druhou elektrolyzou anodových roztoků (experiment 21) s jejich nejistotami a celkový prošlý náboj Q [kC]

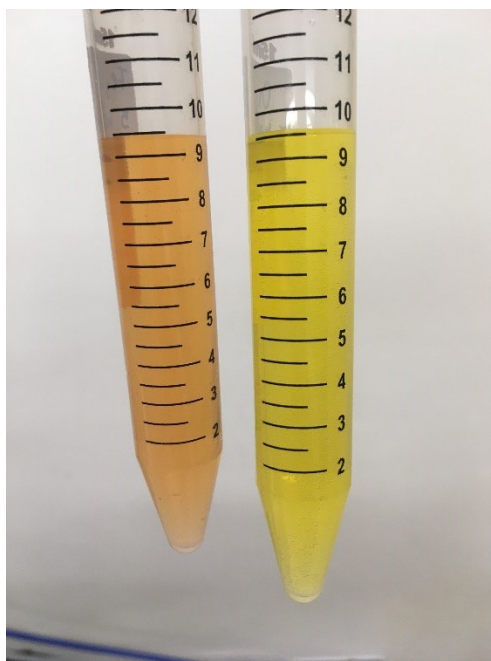
	t [min]	c [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	σ	Q [kC]
18.	150	0,048	0,001	21
19.	150	0,041	0,001	21
20.	150	0,028	0,001	21
21.	0	0,039	0,001	0
	150	0,071	0,002	22,5

V Tab. 18 jsou výsledky měření koncentrace Fe a Cr v katodovém a anodovém roztoku metodou AAS s jejich nejistotami a procentuálním zastoupením Cr a Fe v porovnání s koncentrací kovů v použitém dekontaminačním roztoku. Z naměřených koncentrací a původních navážek bylo zjištěno, že bylo rozpuštěno 0,08 mg substrátu Fe₃O₄, což odpovídá 0,3% původní navážky a 1,1 mg substrátu Cr₂O₃, což odpovídá 3,6% původní navážky.

Tab. 18: Stanovené hodnoty koncentrací Fe a Cr [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] v anodovém a katodovém roztoku, ve slitých anodových roztocích, po rozpuštění substrátu v anodovém roztoku po druhé elektrolýze s jejich nejistotami (experimenty 18-21)

		Fe			Cr			
		c [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	σ	%	c [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	σ	%	
18.	K	0,2	0,02	21,2	69,8	4,9	39,9	
	A	1,1	1,13	95,5	178,0	12,6	101,7	
19.	K	0,4	0,44	37,0	117,9	8,3	67,3	
	A	1,1	1,06	89,8	172,9	12,2	98,8	
20.	K	0,3	0,30	25,4	105,8	7,5	60,4	
	A	1,9	1,91	161,7	170,4	12,0	97,4	
Slité anodové roztoky		A	1,1	1,11	-	102,7	12,3	99,5
Použitý dekontaminační roztok			1,2	0,08	-	175,0	12,4	100
21.	A2	1,2	0,09	-	183,3	13,0	-	
	K2	1,2	0,09	-	179,9	12,7	-	
vzorek po rozpuštění substrátu	Fe_3O_4	6,8	0,48	-	-	-	-	
	Cr_2O_3	-	-	-	258,1	18,3	-	

Na Obr. 19 jsou vyfocené vzorky s rozpuštěnými substráty Fe_3O_4 a Cr_2O_3 pro stanovení obsahu kovů metodou AAS.



Obr. 19: Připravené vzorky s rozpuštěnými substráty Fe_3O_4 (vlevo) a Cr_2O_3 (vpravo)

U sad experimentů 22-24 a 26-28 byl použit elektrolyt E3. V Tab. 19 jsou uvedeny naměřené hodnoty koncentrací peroxodisíranu s jejich nejistotou. Z tabulky jde vyčíst, že u experimentu 25, kdy byly elektrolytem slité anodové roztoky, se koncentrace persíranů během elektrolýzy zčtyřnásobila.

Tab. 19: Stanovené koncentrace persíranů [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] před elektrolýzou a po elektrolýze s jejich nejistotami a celkovým prošlým nábojem Q [kC] (experimenty 22-25)

	t [min]	c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	Q [kC]
22.	0	0,0080	0,0002	0
	150	0,0126	0,0004	21
23.	0	0,0079	0,0002	0
	150	0,0104	0,0003	21
24.	0	0,0082	0,0002	0
	150	0,0096	0,0003	21
25.	0	0,0097	0,0003	0
	240	0,0417	0,0013	36

V Tab. 20 jsou uvedeny výsledky měření koncentrace Fe a Cr v katodovém a anodovém roztoku metodou AAS s jejich nejistotami a procentuálním zastoupením Cr a Fe v porovnání s koncentrací kovů v použitém dekontaminačním roztoku. Z naměřených koncentrací a původních navážek bylo zjištěno, že bylo rozpuštěno 14 mg substrátu Fe_3O_4 , což odpovídá 47,4% původní navážky, ale substrát Cr_2O_3 nebyl rozpuštěn vůbec.

Tab. 20: Naměřené hodnoty koncentrací Fe a Cr [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] v anodovém a katodovém roztoku, ve slitých anodových roztocích, po rozpuštění substrátu v anodovém roztoku po druhé elektrolýze s jejich nejistotami a celkovým prošlým nábojem Q [kC] pro experimenty 22-25

		Fe			Cr			
		c [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	σ	%	c [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	σ	%	
22.	K	1,7	0,2	23,9	34,1	2,4	32,0	
	A	7,6	0,5	106,6	109,4	7,7	102,9	
23.	K	1,7	0,1	24,2	28,8	2,0	27,0	
	A	7,8	0,5	109,1	107,8	7,6	101,4	
24.	K	1,7	0,1	23,2	33,1	2,3	31,1	
	A	7,7	0,6	106,7	108,8	7,7	102,3	
Slité anodové roztoky		A	7,4	0,5	102,7	108,6	7,7	102,1
Použitý dekontaminační roztok			7,2	0,5	100	106,3	0	100
25.	A2	5,0	0,4	-	112,1	7,9	-	
	K2	7,0	0,5	-	110,3	7,8	-	
vzorek po rozpuštění substrátu		Fe ₂ O ₃	1038,5	73,4	-	-	-	
		Cr ₂ O ₃	-	-	-	107,0	7,6	-

V Tab. 21 jsou uvedeny stanovené koncentrace persíranů a jejich nejistoty. Stejně jako v experimentu 25 se během experimentu 29 původní koncentrace persíranů zčtyřnásobila. Na těchto hodnotách je opakovaně vidět, že vyšší koncentrace kovů, zejména železa, způsobuje snížení výtěžku persíranů.

V Tab. 22 jsou uvedeny výsledky měření koncentrace Fe a Cr v katodovém a anodovém roztoku metodou AAS s jejich nejistotami a procentuálním zastoupením Cr a Fe v porovnání s koncentrací kovů v použitém dekontaminačním roztoku. Z naměřených koncentrací a původních navážek bylo zjištěno, že bylo rozpuštěno 2,82 mg substrátu spinelu V17, což odpovídá 9,4% původní navážky. Spinel V17 je z 22,8 hm% tvořen Fe a z 20,8% tvořen chromem. Z rozpuštěných 9,4% spinelu V17 připadá 8,8% železu a 0,6% chromu. Substrát Cr₂O₃ nebyl rozpuštěn téměř vůbec.

Tab. 21: Stanovené koncentrace persíranů [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] před elektrolýzou a po elektrolýze včetně nejistot a celkovým prošlým nábojem Q [kC] (experimenty 26-29)

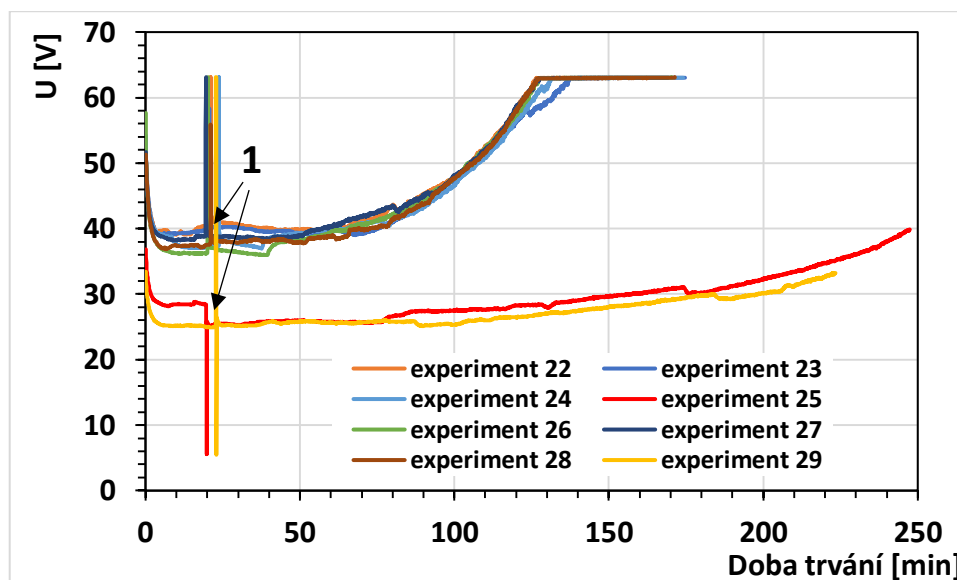
	t [min]	c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	Q [kC]
26.	0	0,0065	0,0002	0
	150	0,0099	0,0003	21,0
27.	0	0,0067	0,0002	0
	150	0,0085	0,0003	21,0
28.	0	0,0063	0,0002	0
	150	0,0085	0,0003	21,0
29.	0	0,0081	0,0002	0
	202	0,0366	0,0011	30,3

Tab. 22: Stanovené hodnoty koncentrací Fe a Cr [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] v anodovém a katodovém roztoku, ve slitých anodových roztocích, po rozpuštění substrátu v anodovém roztoku po druhé elektrolýze s jejich nejistotami (experimenty 26-29)

		Fe			Cr			
		c [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	%	c [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ	%	
26.	K	1,4	0,1	19,3	34,7	2,5	32,3	
	A	6,8	0,5	94,8	74,8	5,3	69,6	
27.	K	1,4	0,1	19,9	31,7	2,2	29,5	
	A	7,3	0,5	102,4	105,4	7,5	98,1	
28.	K	1,4	0,1	19,6	30,6	2,2	28,4	
	A	7,4	0,5	102,8	118,2	8,4	110,0	
Slité anodové roztoky		A	7,4	0,5	103,6	8,1	107,1	
Použitý dekontaminační roztok			7,2	0,5	100	107,45	7,6	100
29.	A2	23,1	1,6	-	132,2	9,3	-	
	K2	12,5	0,9	-	134,3	9,5	-	
vzorek po rozpuštění substrátu	Spinel V17	29,4	2,1	-	136,1	9,6	-	
	Cr ₂ O ₃	-	-	-	132,9	9,4	-	

Na Obr. 20 je záznam průběhu napětí na době trvání experimentu, kde je číslem 1 označeno otočení elektrod. Na první pohled jsou zde vidět 2 skupiny experimentů. Experimenty 22-24, 26-28, kde je velmi strmý nárůst napětí, tudíž se brzy dosáhne maxima (100 minut po otočení elektrod) a klesá proudová hustota. Druhou skupinu tvoří experimenty 25 a 29, kde je elektrolyt tvořen spojenými anodovými roztoky z předchozích tří elektrolýz. U této skupiny je pomalý

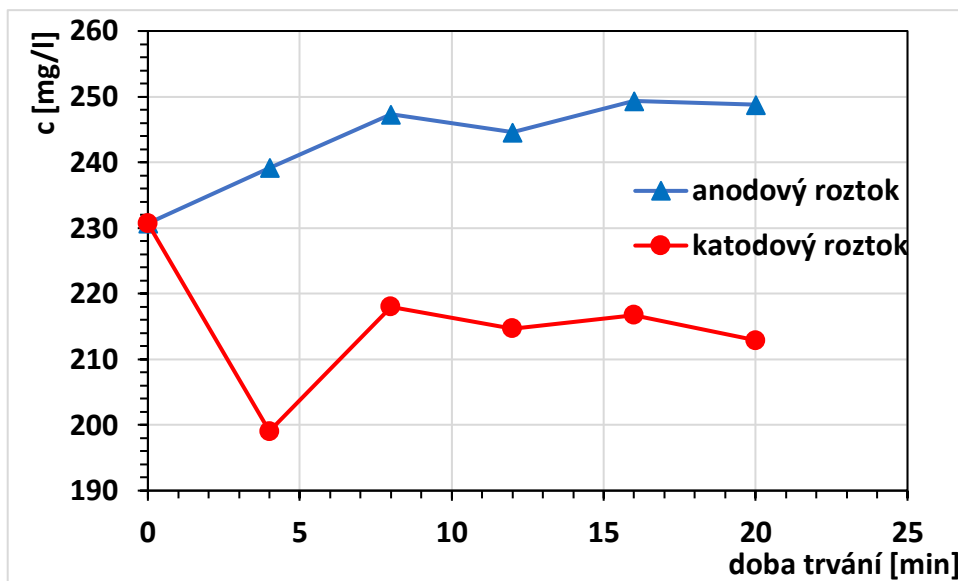
nárůst napětí v čase, tudíž se dá elektrolyt elektrolyzovat déle za konstantního proudu (proudové hustoty) a to vede k vyšší tvorbě peroxidisíranů. Je jednoznačné, že několikanásobná elektrolyza a s tím související změny ve složení elektrolytu mají přímou souvislost s výtěžkem persíranů. Vzhledem k výsledkům analýz se nepodařilo přímo prokázat, že tyto změny souvisí s koncentrací železa a chrómu v elektrolyzovaném anodovém roztoku.



Obr. 20: Záznam průběhu napětí U [V] na době trvání [min] pro experimenty 22-29

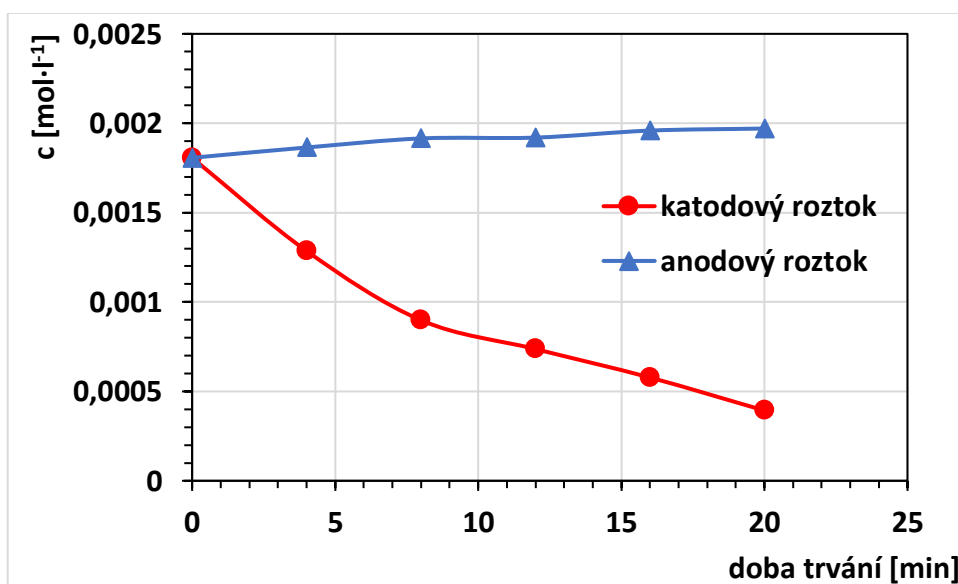
4.3 Experimenty 30-34: Chování chromu a persíranů v elektrolytech

Tyto experimenty byly provedeny za účelem zjištění obsahu chromanů v průběhu elektrolyzy (odbarvování katodové části). Na Obr. 21 je znázorněna závislost koncentrace chromu v anodovém a katodovém roztoku na době trvání elektrolyzy. Z grafu vyplývá, že se koncentrace v prvních 20 minutách mírně mění. V anodovém roztoku je mírně rostoucí koncentrace, zatímco v katodovém roztoku naopak mírně klesající. Tyto trendy naznačují postupnou změnu speciace chromu a migraci jeho různě nabitých specií k příslušným elektrodám. Vzhledem k tomu, že na počátku je díky oxidačním podmínkám očekáván veškerý chrom ve formě CrO_4^{2-} je možné usuzovat na migraci chromanů z katodového prostoru k anodě a jejich současnou redukci v katodovém prostoru, kdy redukované formy (tedy Cr^{3+}) již k anodě nemigrují. Tato domněnka je podpořena postupnou změnou barvy katodového roztoku ze žluté (CrO_4^{2-}) na šedo zelenou (Cr^{3+}) (Obr. 23).

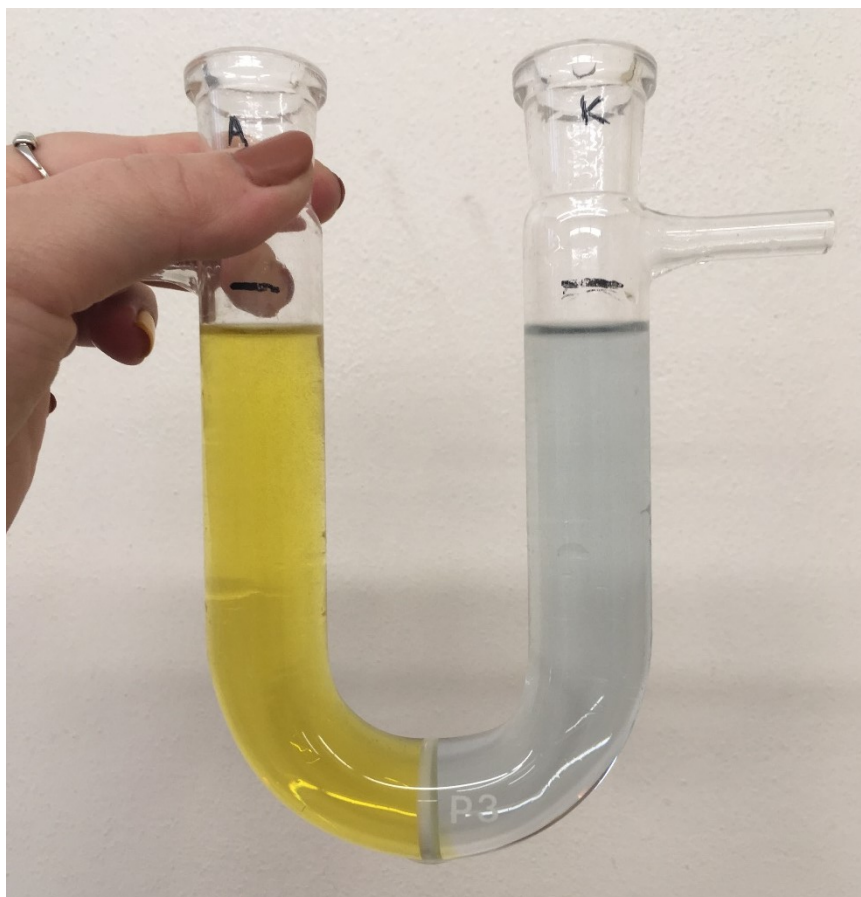


Obr. 21: Graf závislosti koncentrace chromanů c [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] na době elektrolýzy [min] pro katodový a anodový roztok

Na Obr. 22 je zobrazena závislost koncentrace peroxidisíranů na době elektrolýzy. Z grafu vyplývá, že koncentrace persíranu v katodovém prostoru 20-ti minutách elektrolýzy prudce klesá. Z původní koncentrace peroxidisíranů v katodovém prostoru ($0,0018\pm 0,0001$) $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ klesla tato koncentrace na ($0,0004\pm 0,00001$) $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.



Obr. 22: Graf závislosti koncentrace peroxidisíranů c [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] na době trvání elektrolýzy [min]



Obr. 23: Elektrolyt v U-trubici po redukcii původních žlutých chromanových iontů v katodovém prostoru na chromité.

5 Shrnutí a závěr

Teoretická část byla zaměřena na obecné vlastnosti peroxodisíranů, přípravu peroxodisíranů včetně uvedených postupů přípravy konkrétních experimentů a faktory, které ovlivňují tvorbu peroxodisíranů. Dále byla zaměřena na mechanismus působení peroxodisíranů a vybrané metody aktivace.

Experimentální část navazuje na projekt Ministerstva průmyslu a obchodu ČR s názvem „Recyklovatelné dekontaminační médium pro vyřazování jaderných zařízení z provozu“, který je v současné době řešen na Katedře jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské, ČVUT v Praze. Hlavním cílem experimentální práce byla optimalizace parametrů elektrolýzy pro regeneraci persíranového média, stanovení podmínek regenerace a prokázání oxidačních schopností regenerovaného média.

V použitém experimentálním uspořádání bylo ověřeno, že výtěžek persíranů roste s klesající teplotou elektrolyzovaného roztoku. Proto byla zvolena teplota chladicí lázně 1-3 °C, která byla snadno udržitelná vodní lázní s ledem a odpovídá průměrné teplotě elektrolytu 17°C. Dalším parametrem ovlivňujícím tvorbu persíranů byla doba elektrolýzy. Ta byla na základě výsledků a omezením použitého stabilizovaného zdroje zvolena a stanovena na 150 minut, neboť u elektrolytů s vyšším odporem už po cca 100 minutách neměl zdroj dostatečnou kapacitu na udržení konstantního proudu a proudová hustota tak klesala z 1,22 A·cm⁻² až na 0,73 A·cm⁻². Při stanovování koncentrace persíranů byl falešně pozitivní signál způsobený přítomností Fe a Cr ve vzorku maximálně 2%, a proto nebyly korekce vzhledem k nízkým koncentracím Fe a Cr prováděny.

Dále bylo zjištěno, že tvorbu persíranů snižuje i přítomnost iontů kovů. Při elektrolýze za konstantního proudu dochází při elektrolýz simulovaného použitého dekontaminačního roztoku k rychlejšímu nárůstu napětí, než je tomu u elektrolytu bez přítomnosti kovů. Tím dochází k poklesu proudu a tím i proudové hustoty. Na druhou stranu, zastoupení iontů v katodové a anodové části se v průběhu elektrolýzy mění. Do cca 90 minut se zastoupení mění jen mírně, po 120 minutách je nižší zastoupení kovů v katodové části a po skončení elektrolýzy (150 minut) je zastoupení iontů v katodové části okolo 10-14 %. Kovy jsou v katodovém prostoru postupně z roztoku odstraňovány a to i přesto, že železo i chróm jsou v elektrolytu přítomny i v aniontových formách.

Během vsádkových experimentů bez přídavku stříbra byla rozpuštěna alespoň část ze všech použitých modelových substrátů (spinel V17, Cr₂O₃, Fe₂O₃). Při použití anodového roztoku po jedné elektrolýze bylo rozpuštěno pouze nepatrné množství substrátů, proto se pro další experimenty používal anodový roztok 2x elektrolyzovaný. Při elektrolýze, kdy byl elektrolyt tvořen slitými anodovými roztoky, nebyl nárůst napětí v čase tak prudký, a proto mohla být prodloužena doba elektrolýzy při konstantní proudové hustotě.

Z experimentů, které byly zaměřeny na chování chromu a persíranu v elektrolytu bylo zjištěno, že se koncentrace chromu v anodové a katodové části s dobou elektrolýzy mírně mění. Tyto změny naznačují postupnou změnu speciace (CrO₄²⁻ do redukované formy Cr³⁺). Tato domněnka je podpořena také postupnou změnou barvy katodového roztoku ze žluté do šedozelené. Z měření persíranů bylo také zjištěno, že v katodové části prudce klesá koncentrace persíranů.

I když má přítomnost kovů v použitém dekontaminačním roztoku pro výtěžek persíranu spíše negativní efekt, koncentrace persíranů v anodovém elektrolytu přesto roste. Při několikanásobné elektrolýze se opakovaně ukázalo, že je možné tyto negativní efekty potlačit a zvýšit koncentraci persíranu v elektrolytu na pětinašobek původních hodnot. Tato koncentrace je navíc dostatečná na oxidaci použitých substrátů. I když bylo množství rozpuštěných substrátů malé, jsou tyto skutečnosti z pohledu regenerace dekontaminačního média dobrý a slibný výsledek.

Z výsledků je možné odvodit následující závěry:

- Regenerace vyvíjeného dekontaminačního média elektrolýzou je možná.
- Přítomnost kovů v použitém dekontaminačním roztoku negativně ovlivňuje výtěžek persíranů.
- Během elektrolýzy je podle předpokladů z elektrolytu odstraňována část rozpuštěných kovů.
- Vícenásobná elektrolýza dokáže výše uvedené negativní jevy potlačit, lze tedy doporučit víceúrovňové uspořádání regenerační aparatury.

6 Seznam použitých zkratk

AAS – atomová absorpční spektrometrie

ČVUT – České vysoké učení technické

E – elektrolyt

KJCH – Katedra jaderné chemie

MPO – ministerstvo průmyslu a obchodu

RAO – radioaktivní odpad

RCF – relativní centrifugační síla

RPM – počet otáček za minutu

SL – slepý vzorek

UV – ultrafialový

7 Použitá literatura

BUREŠOVÁ, Marta, 2019. *Recyklace persíranového dekontaminačního média*. ČVUT v Praze.

CHEMICAL BOOK, nedatováno. *Potassium persulfate* [online] [vid. 2020-07-20]. Dostupné z: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6854294.htm

DEVI, Parmila, Umashankar DAS a Ajay K. DALAI, 2016. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environment* [online].: Elsevier B.V., **571**, 643–657. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.032

DOMINGUEZ, Carmen M., Arturo ROMERO, David LORENZO a Aurora SANTOS, 2020. Thermally activated persulfate for the chemical oxidation of chlorinated organic compounds in groundwater. *Journal of Environmental Management* [online]: Elsevier Ltd, **261**(January), 110240. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2020.110240

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2010. *Dipotassium peroxodisulphate - Registration Dossier - ECHA* [online] [vid. 2020-07-15]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/14185/7/2/2#>

FMC ENVIRONMENTAL SOLUTIONS, 2010. *Activated Persulfate Chemistry: Combined Oxidation and Reduction Mechanisms* [online]. Dostupné z: doi:10.1007/s00214-011-1051-4

FUKUDA, Fumio, 2019. Crystal structure of Ammonium persulfate. **1**.

HERRMANN, Hartmut, 2007. On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O[•] and OH[•], SO_x[•] and Cl[•] in aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. **9**(30), 3935–3964. ISSN 14639076. Dostupné z: doi:10.1039/b618565g

HUANG, K. C., R. A. COUTTENYE a G. E. HOAG, 2002. Kinetics of Heat-Assisted Persulfate Oxidation of Methyl tert -Butyl Ether (MTBE). *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* [online]. **11**(3), 447–448. ISSN 1532-0383. Dostupné z: doi:10.1080/20025891107717

IKE, Ikechukwu A., Karl G. LINDEN, John D. ORBELL a Mikel DUKE, 2018. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* [online].: Elsevier, **338**(October 2017), 651–669. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2018.01.034

KONG, Shiao-tong, Foreign APPLICATION a Priority DATA, 2002. PROCESS FOR

- PRODUCING SODIUM SULFATE [online]. 2002. Dostupné z: doi:10.1016/j.(73)
- NAIM, Sahar a Antoine GHAUCH, 2016. Ranitidine abatement in chemically activated persulfate systems: Assessment of industrial iron waste for sustainable applications. *Chemical Engineering Journal* [online]. **288**, 276–288. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.101>
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2020. *Pubchem Database, Peroxymonosulfate* [online] [vid. 2020-08-01]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Peroxymonosulfate>
- PEROXYCHEM, 2009. Measurement of Persulfate in Solution. (August), 3.
- PEROXYCHEM, nedatováno. *Ammonium Persulfate* [online] [vid. 2020a-07-20]. Dostupné z: <https://www.peroxychem.com/chemistries/persulfates/products/ammonium-persulfate>
- PEROXYCHEM, nedatováno. *Sodium Persulfate* [online] [vid. 2020b-07-20]. Dostupné z: <https://www.peroxychem.com/chemistries/persulfates/products/sodium-persulfate>
- RADIMER, J. Kenneth a J. Michael MCCAERHY, 1979. ELECTROLYTIC PRODUCTION OD SODIUM PERSULFATE. 4,144,144. 1979.
- ROSSBERGER, Erwin, 1975. PROCESS FOR THE ELECTROLYTIC PRODUCTION OF SODIUM PEROXODSULFATE. 1975.
- SCOTT, P, R MENZEL, R MULLHOLAND a R WHITE, 2001. *Persulfates Technical Information* [online]. Dostupné z: doi:10.1080/09613219408727368
- ŠOBOVÁ, Tereza, 2020. *Studium a optimalizace parametrů nového dekontaminačního média vyvíjeného pro proces vyřazování*.
- UCKO, DAVID A., 1982. *Standard reduction potentials* [online]. 1982. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-12-705963-1.50040-9
- WACŁAWEK, Stanisław, Holger V. LUTZE, Klaudiusz GRÜBEL, Vinod V.T. PADIL, Miroslav ČERNÍK a Dionysios D. DIONYSIOU, 2017. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. **330**(July), 44–62. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.07.132
- WANG, Jianlong a Shizong WANG, 2018. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal* [online]: Elsevier, **334**(October 2017), 1502–1517. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.11.059

WIKIPEDIA, 2019. *Peroxydisulfate*.

YANG, Sui-Qin, Yu-Hong CUI, Ya-Yue LIU, Zheng-Qian LIU a Xue-Yan LI, 2018. Electrochemical generation of persulfate and its performance on 4-bromophenol treatment. *Separation and Purification Technology* [online]. **207**, 461–469. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.071>

ZHU, Ju, King KUOK, Mimi HII a Klaus HELLGARDT, 2016. Towards a green generation of oxidant on demand : Practical electro-synthesis of ammonium persulfate [online]. Dostupné z: doi:[10.1021/acssuschemeng.5b01372](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01372)