

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

EXTRAKČNÍ DETOXIKACE CITLIVÝCH KOMPONENT EXTRACTION DETOXIFICATION OF SENSITIVE COMPONENTS

AUTOREFERÁT DOKTORSKÉ DIZERTAČNÍ PRÁCE
SUBSTANTIAL RESULTS OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. MAREK ANDRLE

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.

BRNO 2014

ABSTRAKT

Extrakce rozpouštědlem je jednou z metod využitelných pro dekontaminaci citlivých komponent, které jsou kontaminovány bojovými chemickými látkami. Účinnost extrakční metody byla ověřována na vzorcích (ocelový nebo pryžový), které byly kontaminovány kapkami yperitu. Tyto vzorky byly vloženy do průtočné extrakční cely, přes kterou proudilo rozpouštědlo (ethoxynonafluorobutan – HFE-7200). V časových intervalech byly odebírány vzorky rozpouštědla a analyzovány na obsah yperitu. Průběh extrakce byl sledován pro tři operační faktory (průtok rozpouštědla, teplotu a výkon ultrazvuku) a pro tři různé situace (rozpuštění kapek yperitu, desorpci yperitu ze struktury vzorku a rozpouštění kapek yperitu s následnou desorpcí ze vzorku). Průběh extrakce se skládal ze dvou fází. V první fázi docházelo k rychlému rozpouštění kapalně části yperitu do rozpouštědla a v druhé fázi byl yperit desorbován ze struktury vzorku, přičemž tato fáze byla nepoměrně pomalejší. Extrakce je urychlována se zvyšující se hodnotou průtoku rozpouštědla, teplotou a výkonem ultrazvuku. Tyto operační faktory mají výrazný vliv zejména na výšku laminární vrstvy rozpouštědla, koeficient obměny rozpouštědla v cele, difusní parametry daného procesu, viskozitu, rozpustnost yperitu v rozpouštědle nebo maximální dosažitelnou koncentraci yperitu v pryžovém vzorku. Matematickou analýzou dat byl získán hodnoty nastavitelných parametrů matematického modelu, které umožňují předpovídat průběh extrakce za různých operačních podmínek. Experimentálně byl ověřen účinek rozpouštědla a ultrazvuku na vybrané komponenty výpočetní a komunikační techniky a možnost separace bojových chemických látek od rozpouštědla.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bojové chemické látky, dekontaminace, citlivé materiály, extrakce

OBSAH

1 ÚVOD.....	4
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	4
2.1 Bojové chemické látky.....	4
2.2 Dekontaminace.....	4
2.3 Dekontaminace citlivého materiálu	4
2.4 Matematické vztahy	6
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	7
3.1 Stanovení průběhu extrakce	7
3.1.1 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla	7
3.1.2 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě	8
3.1.3 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku	8
3.2 Stanovení recyklovatelnosti rozpouštědla.....	8
3.3 Vliv rozpouštědla na různé technické prvky.....	9
4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	9
4.1 Stanovení průběhu extrakce	9
4.1.1 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla	10
4.1.2 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě	11
4.1.3 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku	12
4.2 Analýza výsledků získaných při měření rychlosti extrakce.....	13
4.2.1 Matematický model popisující procesy podílející se na extrakci.....	13
4.2.2 Průběh extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla.....	14
4.2.3 Průběh extrakce v závislosti na teplotě.....	16
4.2.4 Průběh extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku	18
4.3 Stanovení recyklovatelnosti rozpouštědla.....	20
4.4 Vliv rozpouštědla na různé technické prvky.....	21
5 ZÁVĚR.....	23
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	25
7 PŘÍLOHY	27
7.1 Životopis	27
7.2 Publikační činnost	28

1 ÚVOD

V armádě, stejně jako v běžném životě, se s novými technologiemi objevují nové prvky (přístroje, pomůcky, atd.), které vytvářejí lepší podmínky pro plnění různých (bojových) úkolů. Těmito prvky jsou většinou elektronické přístroje, které se vyznačují nejen vysokou přesností, automatizací a inteligencí, ale také poměrně vysokou cenou. Jedná se především o přístroje pro noční vidění, dálkoměry, digitální kamery, notebooky, telekomunikační zařízení, přijímače GPS, kalkulátory a jiné. V případě jejich kontaminace, ať už bojovými chemickými látkami nebo bojovými biologickými prostředky a radioaktivními látkami, je nutné zajistit jejich rychlou a účinnou dekontaminaci. Je žádoucí, aby tyto komponenty byly i po dekontaminaci schopné opakovaně sloužit svému účelu, což může vzhledem k povaze kontaminovaných předmětů a materiálů představovat poměrně obtížný úkol. Výše jmenované komponenty mají často členitý povrch a mnoho vnitřních dutin, kam může potenciální kontaminant pronikat. Použité konstrukční materiály pak mívají například omezenou tepelnou odolnost a nemusí být resistentní k používaným dekontaminačním činidlům a postupům.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 BOJOVÉ CHEMICKÉ LÁTKY

Bojová chemická látka (BChL, anglicky *chemical warfare agent*) je toxická látka, připravená chemická substance, případně laborovaná do speciální munice, určená pro použití v boji a operaci s cílem toxickými účinky snížit bojeschopnost vojsk protivníka a způsobit zdravotnické ztráty [1].

2.2 DEKONTAMINACE

Dekontaminace je postup, při němž se odstraňují nebo zneškodňují toxické chemické látky a bojové biologické látky nebo odstraňují radioaktivní látky z povrchu těla osob, výzbroje, jiného materiálu, objektů a terénu [2].

Z metodologického pohledu lze dekontaminační postupy rozdělit na: (i) chemickou dekontaminaci, (ii) biologickou dekontaminaci, (iii) fyzikální dekontaminaci a (iv) mechanickou dekontaminaci. Toto rozdělení dekontaminačních metod je jen schematické, neboť při praktickém provádění dekontaminace je zvolený dekontaminační proces zpravidla kombinací těchto dekontaminačních metod. Dosažený stupeň odmoření je pak výsledkem jak chemických, tak fyzikálních a mechanických vlivů zvoleného dekontaminačního procesu 25[3].

2.3 DEKONTAMINACE CITLIVÉHO MATERIÁLU

Prvním aspektem problematiky dekontaminace citlivého materiálu je schopnost některých BChL pronikat do materiálů, z kterých je tato technika vyrobena. Plasty, elastomery a nátěrové systémy povrchové ochrany mohou být BChL například

rozpouštěny, příp. změkčovány (vyvolávají bobtnání). Konstrukční materiály pak mohou být také nenávratně poškozeny (optické vlastnosti plastů na bázi akrylátů a polykarbonátů) a přístroj již není možné opakovaně použít. Tyto účinky však nejsou považovány za ty nejpodstatnější. Podstatou nebezpečnosti chemických látek je jejich schopnost vytvářet v málo odolných materiálech nebezpečné depozity, pokud tyto látky nejsou účinně a včas z povrchů odstraněny. Zpětnou difusí ze struktury materiálu k jeho povrchu mohou v případě přímého kontaktu přestupovat do jiných materiálů (např. do pokožky člověka), nebo se mohou odpařovat do okolí, vytvářet vysoké koncentrace a působit na živou sílu inhalačně, příp. perkutánně. Dalším z aspektů je odolnost citlivých komponent vůči působení dekontaminačních činidel a postupů, což se stává stále významnějším problémem. Mnohé konstrukční materiály (plasty, elastomery a nátěrové systémy), používané k výrobě citlivých komponent, jsou značně citlivé k nebezpečným látkám. Vedle toho je známo, že dosud běžně používané dekontaminační směsi, postupy a prostředky se vyznačují nadměrnou materiálovou agresivitou, což způsobuje nepřipustné poškození dekontaminovaných citlivých komponent.

Metody dekontaminace citlivého materiálu můžeme rozdělit na:

- extrakční metody – využívají schopnosti použitých rozpouštědel rozpouštět BChL a zároveň je extrahovat z dekontaminovaného materiálu, pokud do něj již pronikly. Využití této metody nevede k přímé detoxikaci BChL, proto po tomto procesu musí být zařazen separační stupeň, kdy je BChL z rozpouštědla odstraněna [4-7];
- dekontaminaci parami peroxidu vodíku – yperit lze dekontaminovat samotnými parami peroxidu vodíku, přičemž vznik nežádoucího sulfonu je možný zejména při delší expozici kapek yperitu vůči parám peroxidu. Reakce látky VX s parami peroxidu vodíku je srovnatelně snadnější než v kapalném peroxidu vodíku a reaktivitu je možno ještě dále zvýšit přidávkem amoniaku. Ten musí být přidáván především při dekontaminaci somanu, protože ten s parami peroxidu vodíku nereaguje téměř vůbec [8, 9];
- sorpční metody – využívají mikroporézní sorbenty, které mohou mít také detoxikační účinky [10, 11];
- vakuové metody – vakuové odpařování toxických látek při současném ohřevu pomocí infrazářičů [12];
- metody s využitím plazmatu - použití usměrněné energie nízkoteplotního plazmatu. Výhodou této technologie oproti jiným postupům je, že plasma snadno proniká do nejmenších povrchových pórů dekontaminovaného materiálu a čistí bez ohledu na tvar a poréznost materiálu, dále pak, že dekontaminace probíhá pouze s minimálními nebo žádnými vedlejšími produkty [13, 14];
- metody s využitím superkritického CO₂ – superkritický CO₂ se vyznačuje vynikající solubilizační a extrakční schopností srovnatelnou s dichlormethanem, kterou lze ještě zvýšit malým přídatkem alkoholů nebo uhlovodíků [15, 16].

2.4 MATEMATICKÉ VZTAHY

Jedním z faktorů, který může ovlivňovat rychlost extrakce je teplota. Dle modifikované Arrheniovy rovnice, lze závislost difusního koeficientu na teplotě popsat podle následujícího vztahu:

$$D_t = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{R \cdot T}} \quad (1)$$

kde D_t je difusní koeficient, D_0 je pre-exponenciální parametr, E_D je aktivační parametr, R je univerzální plynová konstanta a T je absolutní teplota.

Z uvedené rovnice je zřejmé, že s rostoucí teplotou se bude zvyšovat hodnota difusního koeficientu. Také maximální dosažitelná koncentrace BChL v kontaminované matrici je lineárně závislá na teplotě a lze ji vypočíst dle obecného vzorce:

$$c_{\max, \text{rub}} = c_{\max, 0} + k_{c \max} \cdot T \quad (2)$$

kde $c_{\max, 0}$ a $k_{c, \max}$ jsou regresní parametry lineární závislosti a T je absolutní teplota.

Na teplotě je závislá i viskozita používaného rozpouštědla. Při výpočtu tloušťky laminární vrstvy je proto důležité znát hodnotu kinematické viskozity rozpouštědla pro danou teplotu, protože je zahrnuta v Reynoldsově čísle.

Vliv ultrazvuku na rychlost extrakce byl uvažován ve dvou ohledech. Prvním bylo snižování tloušťky mezní vrstvy vlivem akustických vln, druhým pak vliv ultrazvuku na jednotlivé difusní parametry.

Tloušťka laminární vrstvy byla uvažována jako proměnná, která je závislá na lineární kombinaci dílčích příspěvků toku rozpouštědla i ultrazvuku takto:

$$\delta_{\text{us}} = \left(\frac{d_{\text{ekv}} \cdot \sqrt{\frac{8}{\lambda}}}{Re} \right) \cdot k_{\text{us}, 1} + \frac{k_{\text{us}, 2}}{\sqrt{I}} \quad (3)$$

kde δ_{us} je tloušťka laminární vrstvy ovlivněná ultrazvukem, d_{ekv} je ekvivalentní průměr extrakční cely, Re je Reynoldsovo kritérium, λ je koeficient tření (pro laminární charakter proudění je $\lambda = 64/Re$), I je intenzita ultrazvuku a k_{us} je konstanta úměrnosti působení ultrazvuku.

Obdobným způsobem byl popsán vliv ultrazvuku na difusní koeficient:

$$D_{\text{us}} = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{R \cdot T}} \cdot k_D \cdot \sqrt{I} \quad (4)$$

kde D_{us} je difusní koeficient ovlivněný ultrazvukem a k_D je obecná konstanta úměrnosti, charakterizující příspěvek ultrazvuku.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 STANOVENÍ PRŮBĚHU EXTRAKCE

Průběh extrakčních křivek byl měřen při různých hodnotách tří operačních faktorů:

- průtoku rozpouštědla;
- teplotě;
- výkonu ultrazvuku.

Zároveň byly tyto průběhy měřeny pro tři různé situace:

- rozpouštění kapek yperitu;
- desorpce yperitu z pryže;
- rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže.

Průběh extrakce byl měřen pomocí extrakční cely, která byla vyrobena dle vlastního návrhu. Jednalo se o průtočnou komoru, která se skládala ze dvou hliníkových dílů. Ve spodní části cely byl vyfrézovaný vlastní prostor cely o hloubce 0,5 cm. Uprostřed bylo sedlo pro vzorek $5 \times 5 \times 0,3$ cm. Okolo tohoto prostoru byl pak malý žlábek pro těsnění. V horním dílu byly dva průřezy, jejichž rozpětí odpovídalo koncům vyfrézovaného prostoru a tvořily tak nápuštnou a výpuštnou část cely. Ve vzdálenosti 0,5 cm od jednoho z průřezu bylo odběrové místo znázorněné na detailu. Jednalo se o otvor o šíři 2,5 mm ca. do půli tohoto dílu. Ve druhé půli byl závit o průměru 7 mm. Zde bylo umístěno septum. Nad ním byl zašroubovaný šroub o délce ca. 5 cm s vnitřním otvorem pro jehlu (2,5 mm). Odběrové místo bylo zvoleno tak, aby odebírané rozpouštědlo bylo co nejvíce homogenizováno. Odběr rozpouštědla byl prováděn pomocí automatické dávkovací stříkačky s odsávacím třicestným ventilem, jejíž jehla byla zavedena přes septum do extrakční cely.

3.1.1 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla

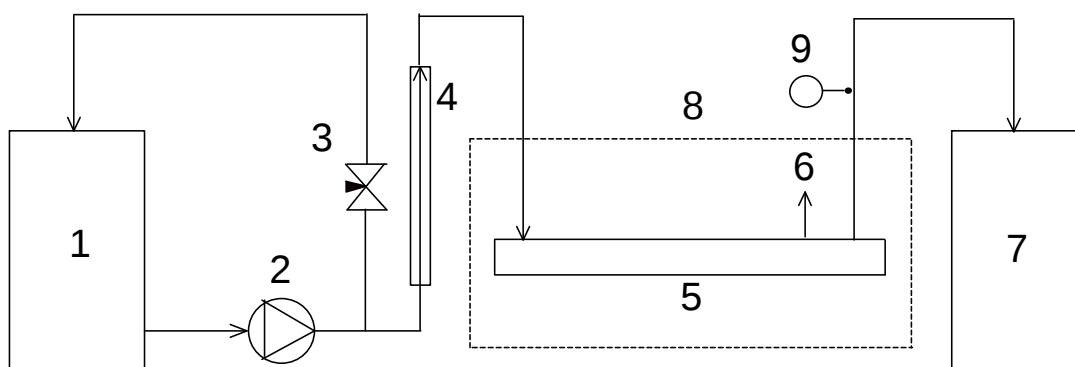
Pro experimenty byla sestavena následující aparatura (viz. obrázek 1): ze zásobní láhve bylo rozpouštědlo čerpáno čerpadlem přes průtokoměr do extrakční cely. Z ní byly v předem určených časových intervalech odebírány vzorky rozpouštědla. Rozpouštědlo kontaminované yperitem bylo jímáno do odpadní láhve. Ve vzorcích rozpouštědla byla na plynovém chromatografu stanovena koncentrace yperitu. Průběh extrakčního procesu byl při experimentu měřen pro tři hodnoty průtoku rozpouštědla, a sice: $0,1667 \text{ ml.min}^{-1}$; $0,3056 \text{ ml.min}^{-1}$; $0,4444 \text{ ml.min}^{-1}$. Průtok byl nastavován pomocí přemostění a jehlového kohoutu a jeho hodnota byla ověřována průtokoměrem.

3.1.2 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě

Aparatura pro stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě byla obdobná jako v předchozím experimentu. Jedinou změnou bylo umístění extrakční cely do termostatu, sloužícím k regulování teploty rozpouštědla. Teplota byla měřena pomocí teploměru, který byl instalován za výstupem z extrakční cely. Experiment byl měřen pro tři teplotní hladiny: 25 °C, 35 °C a 50 °C. Při experimentu byla hodnota průtoku rozpouštědla 0,3056 ml.min⁻¹.

3.1.3 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku

V experimentech pro stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku byla extrakční cela umístěna v ultrazvukové lázni, jejíž výkon byl měněn v řadě 64,5 W; 129 W a 215 W, přičemž průběh extrakčního procesu byl měřen při hodnotě průtoku rozpouštědla 0,1667 ml.min⁻¹.



Obrázek 1 Schéma aparatury pro stanovení průběhu extrakce; 1 – zásobní láhev, 2 – zubové čerpadlo, 3 – jehlový ventil, 4 – průtokoměr, 5 – extrakční cela, 6 – odběrové místo, 7 – odpadní láhev, 8 – ultrazvuková vana nebo termostat, 9 – teploměr

3.2 STANOVENÍ RECYKLOVATELNOSTI ROZPOUŠTĚDLA

Přes kolonku plněnou 3 g testovaného sorbentu byl při konstantní rychlosti průtoku přepouštěn roztok yperitu v rozpouštědle HFE-7200. Rychlost průtoku byla nastavována zábrusovým kohoutem a přesně vážkově měřena. Průběžně byla zaznamenávána doba průtoku a odpovídající hmotnost rozpouštědla, které v dané době přešlo přes kolonu. Přečištěné rozpouštědlo bylo za kolonou odebíráno do (předem) odvážených vialek v přibližně jednogramových frakcích. Pro experimenty byla vzata skleněná kolonka s jemnou fritou a zábrusovým kohoutem. Objem kolony byl 10 ml, vnitřní průměr 1,22 cm. Testovaný práškový preparát byl do kolony dávkován v množství 3 gramů. Před použitím byl vysušen na zbytkový obsah vody 0,3 % hm. Sušení probíhalo ve vakuové sušárně při teplotě 105 °C po dobu 60 minut, zpočátku (30 min.) za atmosférického tlaku, zbývajících 30 minut za vakua 5 kPa. Pokud byl preparát využíván v kombinaci se silikagelovými sorbenty, byly tyto předsušeny za stejných podmínek. Předem byl připraven zásobní roztok dané

otravné látky v solventu HFE-7200. Koncentrace otravných látek v něm byla volena v rozmezí ca. 0,4 až 1 %.

3.3 Vliv rozpouštědla na různé technické prvky

Zkoušky vlivu ověřované dekontaminační procedury vycházely z předpokladu o reálném postupu, jehož první etapou je (ultrazvuková) extrakce ve zvoleném rozpouštědle s dobou trvání 30 minut a druhou etapou je sušení při teplotě 50 °C. Pro ověřování vlivu ultrazvuku byla použita ultrazvuková vana, která byla při zkouškách malých dílů plněna vodou, do níž byla vložena kádinka s ověřovanou komponentou a fluorovaným rozpouštědlem. Pokud byl ověřován vliv postupu na notebook, byla vana plněna přímo rozpouštědlem.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 STANOVENÍ PRŮBĚHU EXTRAKCE

Výsledky všech experimentálních řad jsou uvedeny v následujících kapitolách, zejména pak v tabulkách a grafech. Z výsledků je patrné, že extrakční křivky mají pro všechny tři operační faktory a tři různé situace obdobný průběh: zpočátku koncentrace yperitu v rozpouštědle prudce stoupá a poté co dosáhne maxima, začíná pozvolna klesat a v době ca. 25 minut od zahájení extrakce se vrací k hodnotám blízkým nule. Pro jednotlivé situace (viz. kapitola 3.1), lze vyvodit tyto závěry:

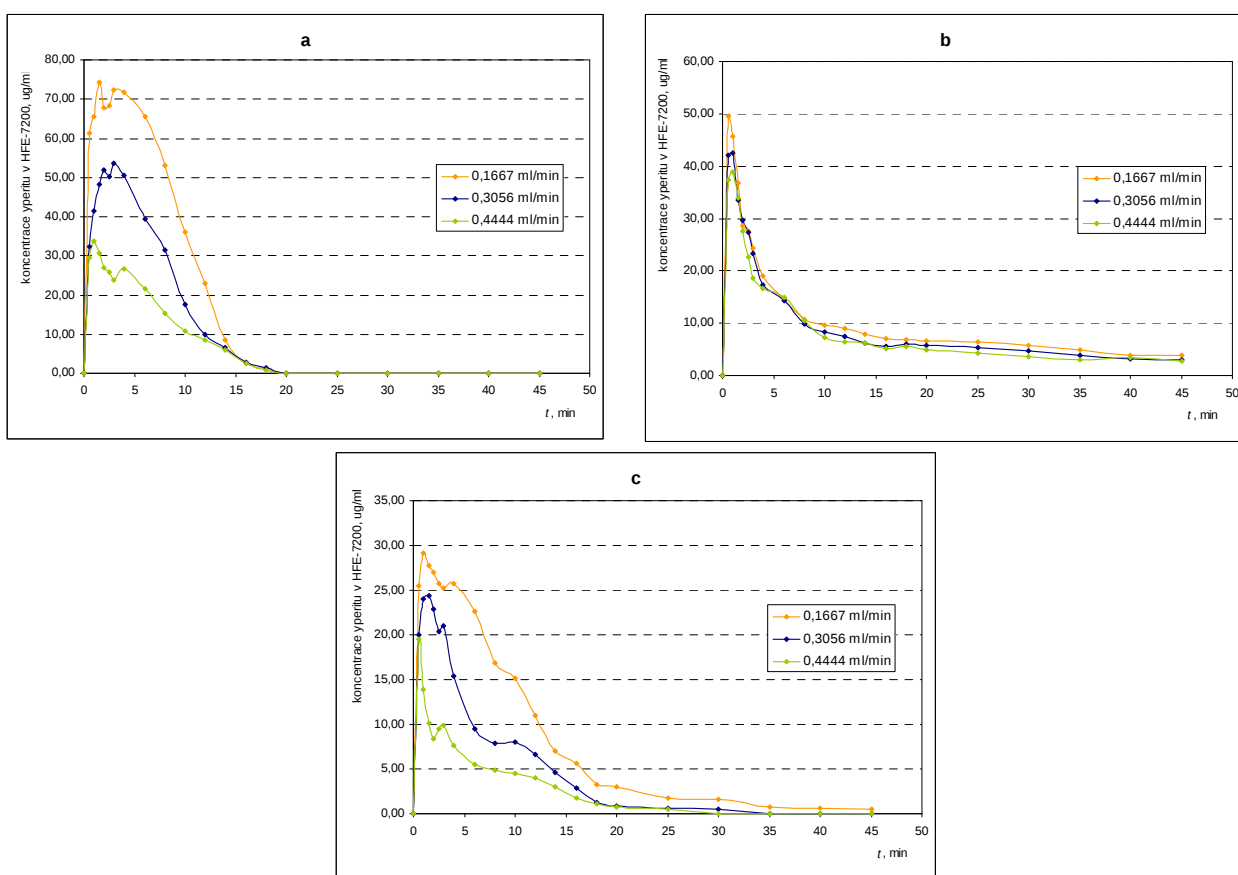
- rozpouštění kapek yperitu – počáteční vzestupná část extrakčních křivek odpovídá rozpouštění kapek yperitu a v momentě, kdy je yperit zcela rozpuštěn, odpovídá sestupná část těchto křivek prostému vymývání extrakční cely. Experiment byl prováděn tak, že na ocelový vzorek bylo dávkováno 5 kapek yperitu (vzdálenost kapek 1 cm, hmotnost individuální kapky yperitu 1 mg (objem ca. 1 µl)) a poté byl vložen do extrakční cely.
- desorpce yperitu z pryže – také v tomto případě odpovídá vzestupná část extrakčních křivek rozpouštění kapek yperitu. Zde se však nejedná o stejný proces jako v předchozím případě, neboť kapky yperitu byly před extrakčním procesem omyty. Přesto je z výsledků zřejmé, že omytí není dokonalé a na povrchu vzorku zůstalo nepatrné množství yperitu. Sestupná část extrakčních křivek pak znázorňuje postupné uvolňování yperitu ze struktury vzorku. Provedení experimentu: na pryžový vzorek bylo dávkováno 25 kapek yperitu, po 60 minutách byly kapky omyty isopropylalkoholem, vzorek byl osušen buničitou vatou a vložen do extrakční cely.
- rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže – v těchto experimentech jsou spojeny dva procesy popsány výše, rozpouštění a desorpce yperitu. Pryžový vzorek byl kontaminován 5 kapkami yperitu, po 60 minutách byl vzorek vložen do extrakční cely.

4.1.1 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla

Výsledky experimentů pro jednotlivé situace dle kapitoly 4.1 jsou uvedeny na následujícím obrázku 2. Ve všech třech případech je patrná závislost průběhu extrakce na hodnotě průtoku rozpouštědla extrakční celou. Při vyšší rychlosti proudění rozpouštědla je vzrůst koncentrace yperitu rychlejší a také i maxima koncentrace je dosahováno v kratší době.

Rozpouštění kapek yperitu

V první fázi byl měřen průběh extrakce yperitu, kterým byl kontaminován nepropustný vzorek. Z naměřených dat je patrné, že od 20. minuty již není v extrakční cele přítomen žádný yperit. Kapky jsou zcela rozpuštěny a yperit je z extrakční cely vymyt.



Obrázek 2 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a rychlosti proudění rozpouštědla celou: *a* - rozpouštění kapek yperitu, *b* - desorpce yperitu z pryže, *c* - rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

Desorpce yperitu z pryže

V tomto případě není vysvětlení naměřených výsledků jednoduché. Maxima jednotlivých křivek dosahují očekávaných hodnot, avšak teoreticky by mělo být

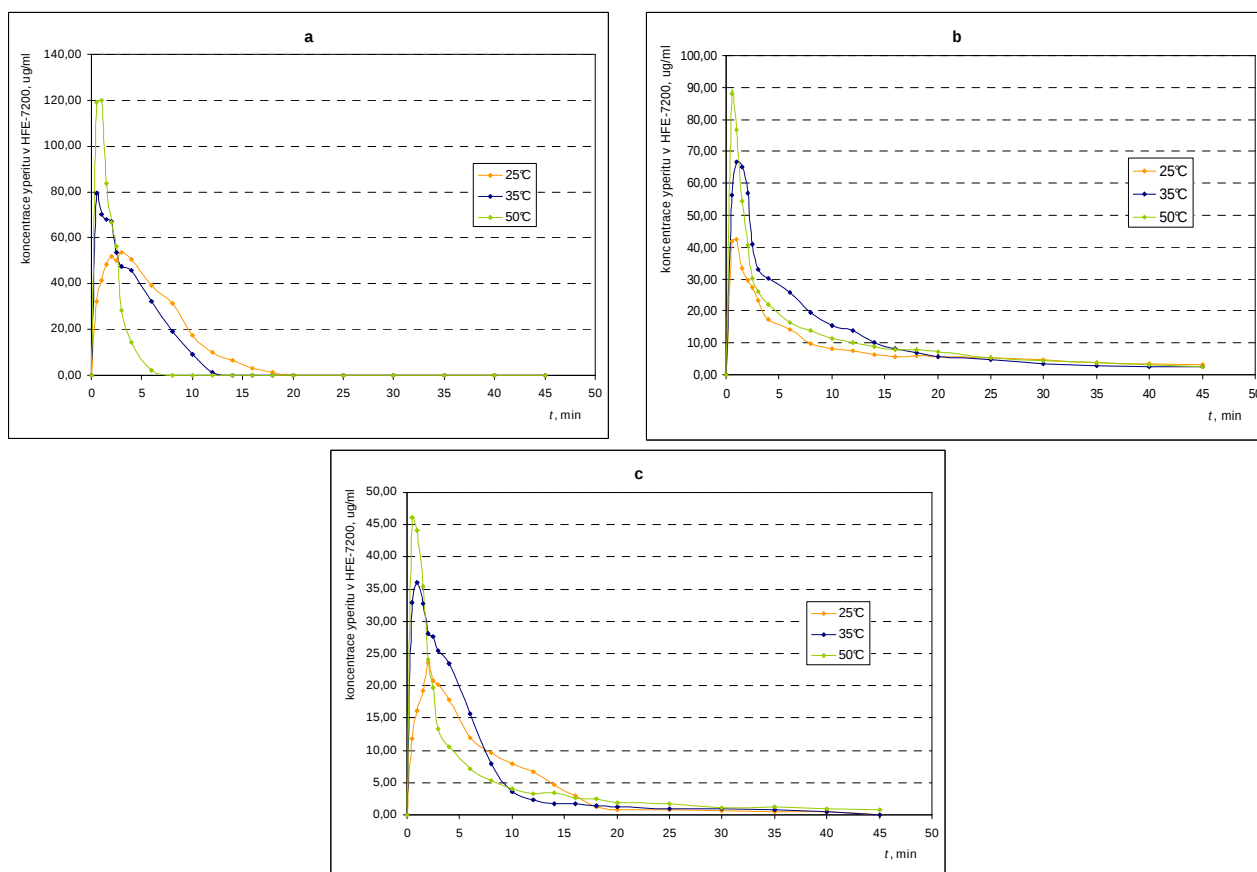
maximum pro nejmenší průtok rozpouštědla posunut na časové ose k vyšším hodnotám. Také sestupná část extrakčních křivek by se snižujícím se průtokem měla být pozvolnější. Protože desorpce yperitu z pryže je příliš pomalá, nedošlo v průběhu experimentu k úplnému odmoření yperitu.

Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

Průběh jednotlivých extrakčních křivek je obdobný jako v případě prostého rozpouštění kapek yperitu. Jediným rozdílem je čas úplného odmoření, kterého je pro hodnoty průtoků 0,3056 a 0,4444 ml.min⁻¹ dosaženo až po 30. minutě. Pro hodnotu průtoku 0,1667 ml.min⁻¹ nebyl vzorek za dobu experimentu zcela odmořen.

4.1.2 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě

Naměřená data pro závislost průběhu extrakce na teplotě rozpouštědla jsou uvedena na obrázku 3. Průběh extrakčních křivek je odlišný od předchozí série popisující závislost na průtoku rozpouštědla extrakční celou a je z něj patrné, že teplota má na průběh extrakce porovnatelně větší vliv.



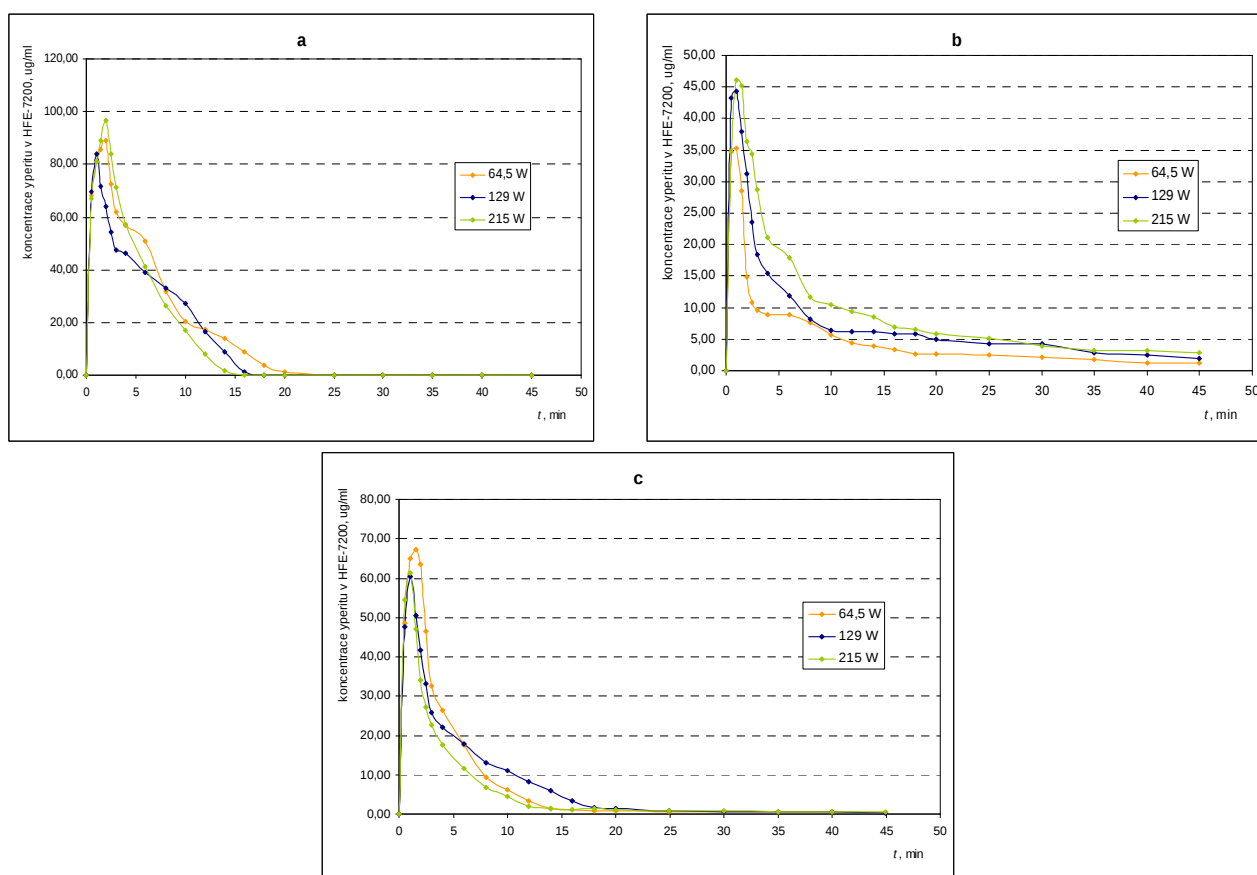
Obrázek 3 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a teplotě rozpouštědla: *a - rozpouštění kapek yperitu, b - desorpce yperitu z pryže, c - rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže*

Se zvyšující se teplotou dosahují maxima extrakčních křivek vyšších hodnot. Sestupné části jsou pak pro vyšší hodnoty teplot strmější, a to přesto, že rychlost rozpouštědla extrakční celou byla pro všechny teplotní hladiny konstantní.

U následujících experimentálních dat se objevují jisté analogie jako v předchozí experimentální řadě. Při sérii rozpouštění kapek yperitu je vzorek zcela odmořen, a to do 20. minuty (s vyšší teplotou i dříve). Při desorpci yperitu z pryže není vzorek do skončení experimentu odmořen, stejně jako v sérii rozpouštění kapek yperitu a jeho následné desorpce ze vzorku.

4.1.3 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku

Výsledky a naměřená data stanovení rychlosti extrakce na výkonu ultrazvuku jsou uvedeny na obrázku 4.



Obrázek 4 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a výkonu ultrazvuku: *a* - rozpouštění kapek yperitu, *b* - desorpce yperitu z pryže, *c* - rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

4.2 ANALÝZA VÝSLEDKŮ ZÍSKANÝCH PŘI MĚŘENÍ RYCHLOSTI EXTRAKCE

4.2.1 Matematický model popisující procesy podílející se na extrakci

Cílem analýzy bylo vypracování modelu, který bude co možná nejpřesněji popisovat děje, které se podílejí na úhrnném procesu extrakce a získání hodnot parametrů matematického popisu (modelu).

Ten byl založen na následujících předpokladech:

- *difuze yperitu do vzorku* - v průběhu expozice yperit proniká do vnitřní struktury pryže a míra průniku je ovlivňována difusními parametry (difusním koeficientem ^{*)} a maximální dosažitelnou koncentrací yperitu v pryži ^{*)}), době expozice a úhrnné ploše, kterou kapky yperitu zaujímají na povrchu kontaminované pryže, čímž je charakterizováno rozdělení yperitu v pryži na počátku extrakce;
 - *rozpuštění kapalně fáze yperitu do rozpouštědla* - po vložení kontaminovaného vzorku do průtočné extrakční cely a zahájení experimentu dochází jednak k rozpouštění kapek yperitu do rozpouštědla na rozhraní mezi kapalnou fází yperitu a rozpouštědlem, jednak pokračuje proces pronikání yperitu do pryže, přičemž rychlost procesu rozpouštění yperitu v extrakčním činidle je závislá na několika parametrech: (i) maximální koncentraci yperitu ^{*)}, která se ustavuje na rozhraní mezi yperitem a rozpouštědlem, (ii) hodnotě difusního koeficientu ^{*)} charakterizujícího šíření yperitu v laminární vrstvě rozpouštědla, (iii) rychlosti proudícího rozpouštědla, která ovlivňuje tloušťku laminární vrstvy rozpouštědla ^{*)} i koeficient obměny rozpouštědla v extrakční cele a (iv) koncentraci yperitu v hlavním proudu rozpouštědla procházejícím průtočnou extrakční celou a (v) ploše, přes kterou k difuzi dochází;
 - *extrakce yperitu ze vzorku* - po rozpuštění kapalně fáze yperitu na povrchu pryže dochází k přestupu této látky z kontaminovaného materiálu do proudu rozpouštědla a tento proces je řízen (stejně jako oba předcházející) koncentračním spádem, přičemž jej lze popsat parametry difuze yperitu v pryži a v laminární vrstvě rozpouštědla, viz. výše;
- ^{*)} takto označené veličiny jsou ještě dále závislé na teplotě

Matematický popis procesu extrakce yperitu byl založen na předpokladech uvedených výše. Proces byl popsán řadou parametrů, z nichž část byla do popisu zadána jako fixní, zatímco hodnoty některých byly výpočetně upřesňovány tak, aby bylo dosaženo maximální shody mezi experimentálními daty a vypočtenými hodnotami. Optimalizace byla prováděna v programovacím jazyku Delphi (version 4.0) od firmy Borland. V následujícím odstavci jsou souhrnně uvedeny upřesňované parametry pro všechny operační faktory (rychlost, teplota, ultrazvuk). Změnou uvedených parametrů byla programem hledána nejmenší odchylka sumy čtverců mezi naměřenými a vypočtenými daty.

Upřesňované parametry

- aktivační parametr $E_{D,HD-sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,HD-sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle dle rovnice 1;
- aktivační parametr $E_{D,rub}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,rub}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v pryži dle rovnice 1;
- aktivační parametr $E_{D,rub-sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,rub-sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro desorpci yperitu z pryže dle rovnice 1;
- parametry teplotní závislosti maximální dosažitelné koncentrace yperitu v pryži: $c_{max,0}$ a k_{cmax} ;
- konstanty úměrnosti $k_{us,1}$ a $k_{us,2}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na tloušťku laminární vrstvy;
- konstanta úměrnosti $k_{D,HD-sol}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle;
- konstanta úměrnosti $k_{D,rub}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro šíření yperitu v pryži;
- konstanta úměrnosti $k_{D,rub-sol}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro desorpci yperitu z pryže.

4.2.2 Průběh extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla

V tabulce 1 jsou uvedeny charakteristiky toku rozpouštědla extrakční celou pro závislost rychlosti extrakce na průtoku rozpouštědla. Z ní vyplývá, že proudění rozpouštědla extrakční celou má laminární charakter ($Re < 2350$). Vypočtená výška laminární vrstvy dosahuje maximální výšky $7,42 \times 10^{-2}$ cm a se zvyšujícím se průtokem její hodnota klesá.

Tabulka 1 Charakteristiky toku rozpouštědla pro jednotlivé průtoky

Průtok HFE-7200 (ml.min ⁻¹)	Rychlost toku HFE-7200 (cm ³ .s ⁻¹)	Reynoldsovo číslo	Tloušťka laminární vrstvy (cm)
0,1667	$6,67 \times 10^{-2}$	18,84	$7,42 \times 10^{-2}$
0,3056	$1,22 \times 10^{-1}$	33,15	$5,61 \times 10^{-2}$
0,4444	$1,78 \times 10^{-1}$	46,88	$4,70 \times 10^{-2}$

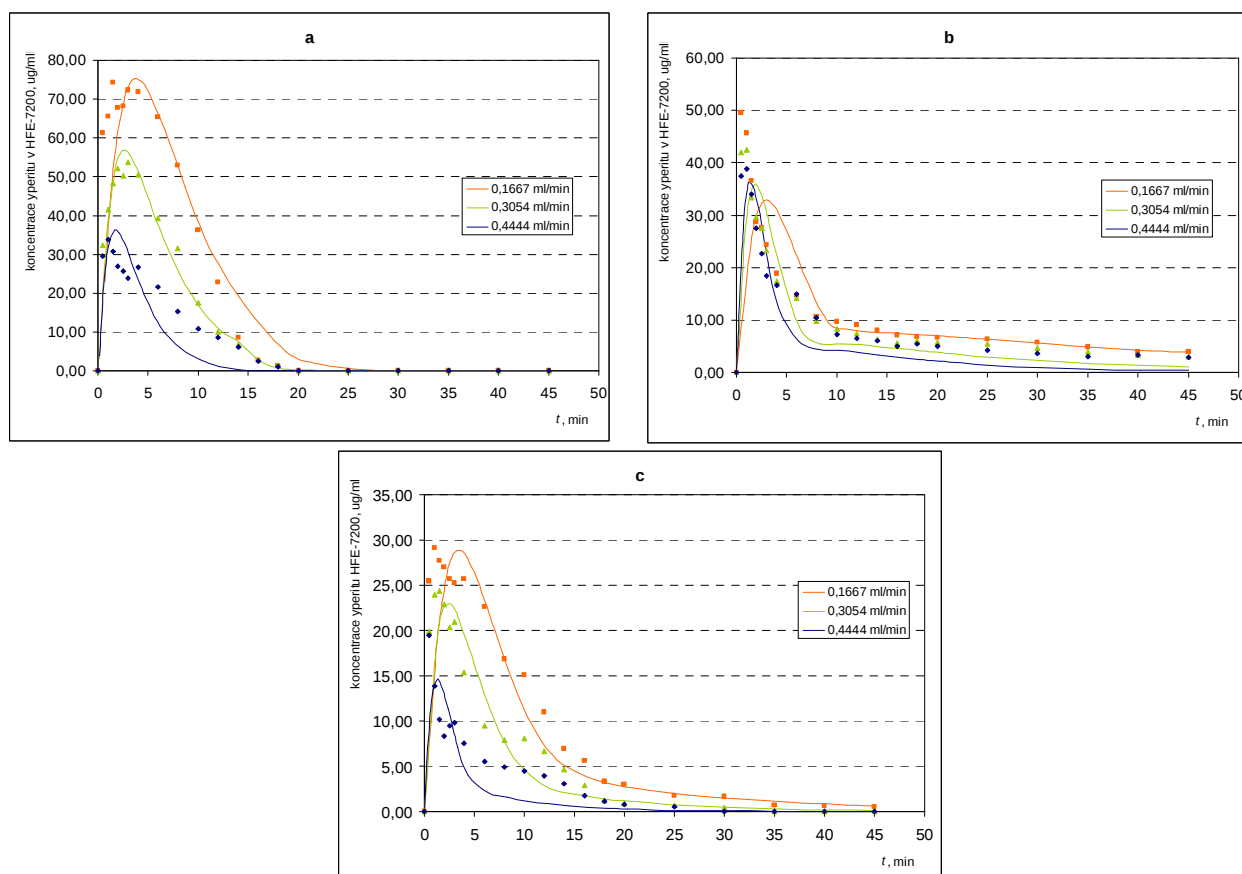
Rozpouštění kapek yperitu

Při pouhém rozpouštění kapek yperitu má největší vliv na průběh extrakce difusní koeficient pro šíření yperitu v rozpouštědle, který byl do výpočtu zadáván jako upřesňovaný parametr.

Je nutné podotknout, že při výpočtu pro případ pouhého rozpouštění kapek yperitu byla využívána jen část matematického modelu, tzn., že nebyla využívána

sorpce yperitu do vnitřní struktury nepropustné oceli. Obdobně tomu bylo i u operačních faktorů teploty a výkonu ultrazvuku.

Shoda naměřených a vypočtených dat je uvedena na obrázku 5a. Z něj je patrné, že tato shoda není zcela ideální a je zde patrný i určitý rozptyl dat. U nejnižší rychlosti je ve skutečnosti počáteční nárůst koncentrace yperitu strmější a naopak u nejvyšší rychlosti je sestupná část extrakční křivky pozvolnější. Vzhledem k několika zjednodušením matematického modelu lze však konstatovat, že bylo výpočtem dosaženo velké míry shody.



Obrázek 5 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech rychlostech proudění rozpouštědla celou a matematického modelu; *a* - rozpouštění kapek yperitu, *b* - desorpce yperitu z pryže, *c* - rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže; body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti

Desorpce yperitu z pryže

Při optimalizaci desorpce yperitu z pryže bylo již upřesňovaných parametrů více. Sorpce a následná desorpce je totiž složitější děj než pouhé rozpouštění kapek yperitu. Obdobně je tomu i v kapitole „Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže“, kdy byl výpočet téměř shodný. Rozdílný byl pouze počet kapek dávkovaných na vzorek a velikost individuální kapky. V obou případech byly na

vzorek dávkovány kapky o objemu 1 μl , avšak v případě desorpce yperitu byly kapky před vložením vzorku do extrakční kyvety odstraněny. Původně bylo ve výpočtu uvažováno nulové zbytkové množství yperitu na vzorku. To se však ukázalo jako mylné, protože maxima extrakčních křivek dosahovala příliš nízkých hodnot. V matematickém popisu bylo proto zavedeno zbytkové množství yperitu, které mohlo zůstat na povrchu zkušebního vzorku i po předchozím oplachu povrchu alkoholem.

Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

Vypočtené hodnoty jednotlivých upřesňovaných parametrů jsou uvedeny v tabulce 2. Z té je patrné, že šíření yperitu do rozpouštědla HFE-7200 je poměrně rychlé, což se dalo očekávat. Difusní koeficient $D_{t,\text{HD-sol}}$ (20 °C), který tento děj popisuje, je o dva dekadické řády vyšší než koeficient charakterizující difusi yperitu do pryžového vzorku. Ani vypočtená hodnota pro maximální dosažitelnou koncentraci yperitu v pryži není nijak vysoká. Tato pryž se vyznačuje poměrně vysokou dobou rezistence proti průniku yperitu. Za dobu 60min expozice může do struktury pryže proniknout ca. 40 % yperitu, kterým byla kontaminována, tj. ca. 2,4 mg z počátečních 6 mg (5 μl).

Tabulka 2 Hodnoty upřesňovaných parametrů, *veličiny označené tučně byly vypočteny z rovnic 1 a 2*

Veličina	Jednotka	Hodnota
$D_{0,\text{HD-sol}}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1,425 \times 10^{+3}$
$E_{D,\text{HD-sol}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$4,153 \times 10^{+4}$
$D_{t,\text{HD-sol}}$ (20 °C)	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$5,664 \times 10^{-5}$
$D_{0,\text{rub}}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$2,123 \times 10^{-4}$
$E_{D,\text{rub}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$1,937 \times 10^{+4}$
$D_{t,\text{rub}}$ (20 °C)	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$5,095 \times 10^{-7}$
$D_{0,\text{rub-sol}}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$4,157 \times 10^{-5}$
$E_{D,\text{rub-sol}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$7,277 \times 10^{+3}$
$D_{t,\text{rub-sol}}$ (20 °C)	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$2,099 \times 10^{-6}$
$c_{\text{max},0}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1,707 \times 10^{-5}$
k_{cmax}	-	$3,743 \times 10^{+3}$
$c_{\text{max}, \text{rub}}$ (20 °C)	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$7,486 \times 10^{-2}$

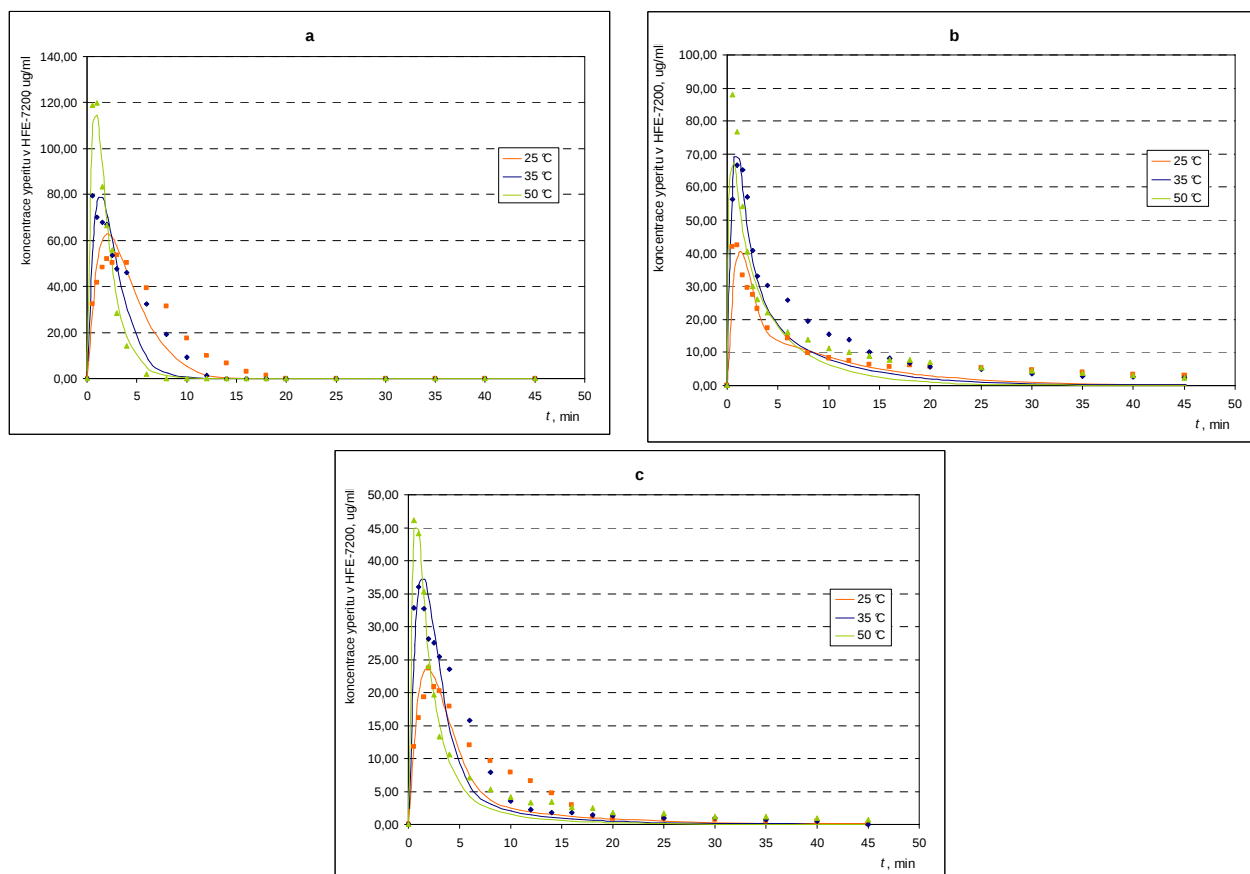
4.2.3 Průběh extrakce v závislosti na teplotě

Stejně jako v předchozí kapitole byla optimalizace naměřených dat prováděna pomocí matematického modelu. Vliv teploty na rychlost extrakce byl uvažován (kromě difusních charakteristik) v několika ohledech. Teplota má vliv na rozpustnost yperitu v rozpouštědle, která s teplotou roste. Dále s rostoucí teplotou také klesá viskozita používaného rozpouštědla. Ta je součástí výpočtu Reynoldsova

čísla, a proto teplota nepřímo ovlivňuje výšku laminární vrstvy. Vliv teploty lze ukázat na následujícím příkladu: výška laminární vrstvy při teplotě rozpouštědla 50 °C a průtoku rozpouštědla 0,3056 ml.min⁻¹ je téměř shodná s výškou laminární vrstvy při teplotě 20 °C a průtoku 0,4444 ml.min⁻¹.

Rozpouštění kapek yperitu

Shoda naměřených dat s matematickým modelem je uvedena na obrázku 6a. Nejlepší shoda je vidět u závislosti měřené při 50 °C. U teplot 25 a 35 °C je pak sestupná část extrakčních křivek ve skutečnosti pomalejší než jak naznačuje matematický popis. Z obrázku je také patrné, že teplota výrazně ovlivňuje rychlost extrakce. Dvojnásobné zvýšení operační teploty urychluje extrakci přibližně dvakrát. Je však nutné brát na zřetel, že některé materiály mají omezenou maximální teplotu, které mohou být vystaveny, aniž by došlo k jejich poškození.



Obrázek 6 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech teplotních hladinách rozpouštědla celou a matematického modelu; *a* - rozpouštění kapek yperitu, *b* - desorpce yperitu z pryže, *c* - rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže; body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti

Desorpce yperitu z pryže

Na obrázku 6b jsou uvedena experimentální a vypočtená data. Nejlepší shody bylo dosaženo pro extrakční křivku měřenou při teplotě 25 °C. Při teplotě 50 °C bylo ve skutečnosti dosaženo vyšší hodnoty maxima extrakční křivky a stejně jako u teploty 35 °C byla sestupná část extrakčních křivek pozvolnější.

Obecně lze konstatovat, že modelování dat bylo nejobtížnější právě pro případ desorpce yperitu z pryže, protože zde docházelo k největším odchylkám mezi naměřenými a vypočtenými daty. To mohlo být způsobeno nerovnoměrným rozložením yperitu ve struktuře pryžového vzorku, protože matematický model předpokládá, že yperit proniká jedním směrem od povrchu vzorku. Ve skutečnosti se však může šířit i do stran. Při počáteční kontaminaci 25 kapek na vzorek se pak může tento jev zásadněji projevit na výsledném vypočítaném průběhu extrakce.

V tabulce 3 jsou uvedeny vypočtené hodnoty difusních koeficientů pro jednotlivé teploty. Hodnoty aktivčních parametrů, z kterých byly tyto difusní koeficienty vypočteny jsou totožné jako v kapitole 4.2.2 (tabulka 2). Z tabulky je tedy zřejmé, že teplota má výrazný vliv i na difusní koeficienty. Nejvýrazněji se tento vliv projevuje u difusního koeficientu charakterizující šíření yperitu v rozpouštědle $D_{t,HD-sol}$. Jeho hodnota se při dvojnásobném zvýšení teploty zvyšuje o půl dekadického řádu. Obdobně je tomu u difusního koeficientu pro šíření yperitu v pryži $D_{t,rub}$ a u maximální koncentrace yperitu v pryži $c_{max,rub}$. Výjimkou je difusní koeficient charakterizující desorpci yperitu z pryže $D_{t,rub-sol}$, který se teplotou prakticky vůbec nemění.

Tabulka 3 Vypočtené hodnoty difusních koeficientů a maximální dosažitelné koncentrace v pryži pro jednotlivé teplotní hladiny

Veličina	Jednotka	25 °C	35 °C	50 °C
$D_{t,HD-sol}$	$cm^2.s^{-1}$	$7,538 \times 10^{-5}$	$1,298 \times 10^{-4}$	$2,755 \times 10^{-4}$
$D_{t,rub}$	$cm^2.s^{-1}$	$5,821 \times 10^{-7}$	$7,500 \times 10^{-7}$	$1,065 \times 10^{-6}$
$D_{t,rub-sol}$	$cm^2.s^{-1}$	$2,207 \times 10^{-6}$	$2,428 \times 10^{-6}$	$2,770 \times 10^{-6}$
$c_{max,rub}$	$g.cm^{-3}$	$9,358 \times 10^{-2}$	$1,310 \times 10^{-1}$	$1,872 \times 10^{-1}$

4.2.4 Průběh extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku

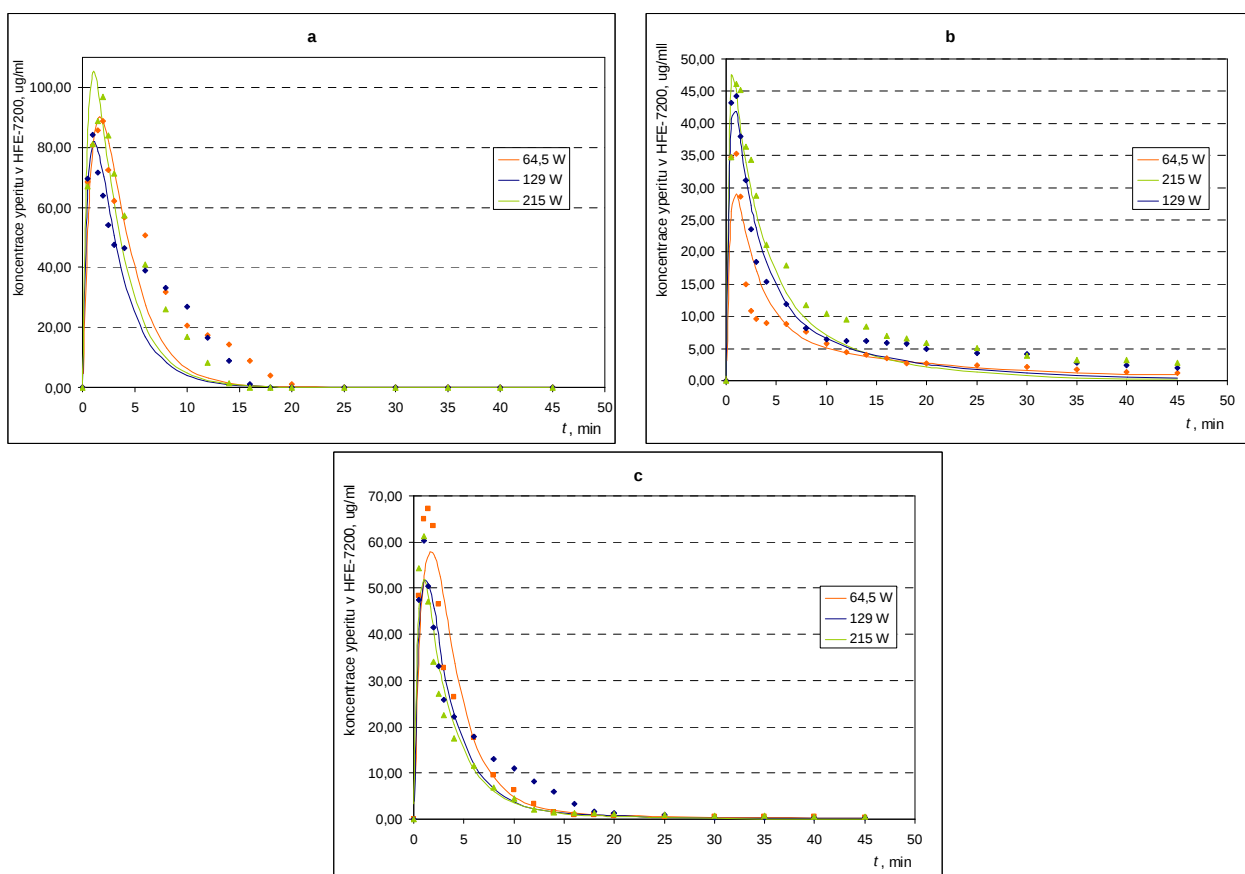
Vliv ultrazvuku na výšku laminární vrstvy je ilustrován v tabulce 4. Z uvedených hodnot je zřejmé, že tento vliv není nijak výrazný. Přibližně trojnásobné zvýšení výkonu ultrazvuku sníží výšku laminární vrstvy o 0,017 mm.

Tabulka 4 Charakteristiky toku rozpouštědla pro jednotlivé hladiny výkonu ultrazvuku

Výkon ultrazvuku (W)	Rychlost toku HFE-7200 (cm.s ⁻¹)	Tloušťka laminární vrstvy (cm)
64,5	$6,67 \times 10^{-2}$	$3,065 \times 10^{-2}$
129	$6,67 \times 10^{-2}$	$2,955 \times 10^{-2}$
215	$6,67 \times 10^{-2}$	$2,895 \times 10^{-2}$

Rozpouštění kapek yperitu

Shoda naměřených a vypočtených dat je uvedena na obrázku 7a. Vypočtená data vykazují oproti naměřeným hodnotám strmější sestupnou část extrakčních křivek.



Obrázek 7 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech úrovních výkonu ultrazvuku a matematického modelu; *a* - rozpouštění kapek yperitu, *b* - desorpce yperitu z pryže, *c* - rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže; body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti

Z obrázku je také patrné, že vliv ultrazvuku na rozpouštění kapek yperitu není závislý na jeho výkonu. Všechny tři křivky pro různé výkony ultrazvuku mají totiž téměř shodný průběh jen s malými odchylkami, které mohly být způsobeny chybou měření. Při srovnání s extrakční křivkou pro stejnou hodnotu průtoku rozpouštědla ($0,1667 \text{ ml.min}^{-1}$) bez ultrazvuku (obrázek 5a), je patrné urychlení extrakce ultrazvukem. Také maxima nabývají vyšších hodnot.

Desorpce yperitu z pryže

Z obrázku 7b, kde je znázorněna ilustrace shody naměřených a vypočtených dat, je již patrná alespoň malá závislost rychlosti extrakce na výkonu ultrazvuku. Při vyšších hodnotách výkonu ultrazvuku bylo ze vzorku desorbováno větší množství yperitu. Je tedy pravděpodobné, že vliv ultrazvuku je více uplatňován při desorpci yperitu ze vzorku než při prostém rozpouštění kapek yperitu.

Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

Také jako v odstavci, který se věnoval rozpouštění kapek yperitu, nebyla ani zde (obrázek 7c) pozorována závislost rychlost extrakce na výkonu ultrazvuku. Pro všechny hodnoty výkonu ultrazvuku mají extrakční křivky podobný průběh jen s malými odchylkami. Tato skutečnost mohla být způsobena experimentálním uspořádáním celého pokusu. Vzorek vložený do extrakční cely byl totiž od zdroje ultrazvuku izolován poměrně silnou vrstvou stěny extrakční cely (až 1,5 cm). Tato vrstva pak mohla absorbovat ultrazvukové vlny, které tak nepronikly k samotnému vzorku. V reálném uspořádání aparatury by byl tento nedostatek odstraněn, protože dekontaminované předměty by byly vkládány přímo do ultrazvukové lázně obsahující rozpouštědlo a ultrazvuk by tak působil primárně na tyto předměty.

Tabulka 5 Hodnoty vypočtených konstant úměrnosti

Konstanta	Jednotka	Hodnota
$k_{us,1}$	-	$3,031 \times 10^{-2}$
$k_{us,2}$	$\text{W}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1}$	$3,562 \times 10^{-1}$
$k_{D,HD-sol}$	$\text{cm.s.W}^{1/2}$	$1,747 \times 10^{-1}$
$k_{D,rub}$	$\text{cm.s.W}^{1/2}$	$9,019 \times 10^{-2}$
$k_{D,rub-sol}$	$\text{cm.s.W}^{1/2}$	$2,006 \times 10^{-2}$

4.3 STANOVENÍ RECYKLOVATELNOSTI ROZPOUŠTĚDLA

Aby byl postup extrakční detoxikace dostatečně produktivní a ekonomický, je nutno uvažovat průběžnou separaci rozpuštěných otravných látek od vlastního rozpouštědla (extrakčního činidla). Protože aktivní uhlí není zcela ideálním prostředkem pro separaci BChL z rozpouštědla, bylo rozhodnuto, že pro tento problém bude využit směsný oxido-hydroxid Ti/Zn. Tento mikrodisperzní práškový chemisorbent na bázi anatasu je charakteristický svým polyvalentním detoxikačním

účinkem, jeho reaktivita k otravným látkám je ale poměrně specifická. Nejsnadněji je jím rozkládán soman, poněkud hůře látka VX a nejnižší detoxikační aktivitu vykazuje na yperit. Toto činidlo je také využitelné jen omezeně, a sice pro čištění nepolárních rozpouštědel, jakými jsou alkany anebo fluorované uhlovodíky. Jeho účinnost snižují protické látky (zejména voda). Proto jej není možno aplikovat ani na recyklaci alkoholů.

Důvodem pro přidání Ag^+ silikagelu k preparátu anatasu byla jednak snaha zvýšit reaktivitu směsného preparátu k látce VX a hlavně sulfidickému yperitu a jednak byl vyřešen problém spojený s vysokou disperzitou anatasu. Předběžnými pokusy s činidlem Tit143 na kolonce bylo totiž zjištěno, že ve sloupci o výšce ca. 5 cm již jeho vrstva klade značný hydraulický odpor proti průtoku čištěného rozpouštědla, což je důsledek jeho velmi jemné struktury. Pokud bylo čištění rozpouštědla v koloně realizováno ve vzestupné variantě, pak při proudění kapalného média vzhůru docházelo k odtrhávání sloupce sorbentu po blocích a jejich posouvání ve válcové koloně podobně, jako se posouvá píst ve válci.

Separace BChL na kolonce plněné třemi gramy směsného preparátu (Tit143/ Ag^+ silikagel) byla ověřována při dvou úrovních objemového průtoku. Vstupní koncentrace yperitu v rozpouštědle byla 1,2 % a získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 6 Závislost sorpční kapacity práškového preparátu Tit143 / Ag^+ silikagel na rychlosti průtoku rozpouštědla kontaminovaného yperitem

BChL	HD		VX		GD	
Objemový průtok kolonou ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,17	0,39	0,25	0,41	0,15	0,30
Rychlost toku ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,14	0,34	0,21	0,35	0,13	0,26
Sorpční kapacita (mg HD na gram sorpční vrstvy)	167,11	178,50	83,79	79,96	48,34	53,20

Z údajů uvedených v tabulce 6 je patrné, že použitý směsný práškový sorbent má schopnost separovat BChL od rozpouštědla HFE-7200. Nejvyšší sorpční kapacita byla pozorována v případě yperitu a nejnižší naopak u somanu.

4.4 VLIV ROZPOUŠTĚDLA NA RŮZNÉ TECHNICKÉ PRVKY

Vedle účinnosti extrakce a faktorů, které ji ovlivňují, je zajímavou otázkou i to, zda a do jaké míry může metoda (ultrazvukové) extrakce působit na funkci citlivých komponent. Z rešeršní studie vyplynulo, že používané rozpouštědlo HFE-7200 je vhodné pro čištění elektrických zařízení a že je kompatibilní s mnoha konstrukčními materiály. Přesto toto rozpouštědlo může ovlivňovat funkce citlivých komponent, aniž by způsobovalo zřetelné změny jejich mechanických vlastností, např. změnou impedance u ladicích prvků spojovací (komunikační) techniky apod. Bylo nezbytné

ověřit také vliv ultrazvuku, zejména zda akustické namáhání nenarušuje funkci velmi citlivých, např. elektronických prvků.

Aby bylo možno zhodnotit vliv extrakční procedury na technické parametry techniky, byly k experimentálnímu ověření vybrány položky materiálu, jejichž konstrukce napodobuje (modeluje) citlivé prvky vojenské techniky. Ke zkouškám byly vzaty: mobilní telefon, typ Nokia 2310, radiostanice krátkého dosahu Motorola T5522, LCD kamera (dva typy) Trust 14823 a OV910, paměťová média (FD 1,44 MB, CD-ROM a Flash Memory 1 MB) a notebook Extensa 600 CD, *TEXAS INSTRUMENTS*.

Při zkouškách byla ověřena odolnost vybraných komponent, které napodobují korozně i mechanicky citlivé prvky vojenské techniky, vůči vlivům extrakčního čištění. Standardní zatížení komponent spočívalo v pěti cyklech jejich ponoru v daném rozpouštědle (po 30 min), pěti 30minutových cyklech ponoru kombinovaného s působením ultrazvuku (na dvou hladinách akustického výkonu ultrazvukové vany) a pěti cyklech sušení jak na volné atmosféře, tak i v atmosférické sušárně při teplotě 50 °C.

Zkouškami bylo zjištěno, že komponenty mající charakter opto-elektroniky, výpočetní techniky či záznamová média lze považovat za dostatečně odolná k působení fluorovaných uhlovodíků (HFE-7200 a HFE-7500) v kombinaci s ultrazvukem i působením tepla.

Problematickou však může být extrakční dekontaminace komponent komunikační techniky, u kterých byla zjištěna vyšší citlivost na mikrofonu a ladicích obvodech. To znamená, že před aplikací této technologie na ten který typ spojovací techniky by měla být slučitelnost s extrakční metodou ověřena předem.

Není tedy možno potvrdit dříve publikované závěry o „bezpečnosti“ této dekontaminační procedury vůči všem citlivým komponentám vojenské techniky, jakkoliv je možno předjímat, že vojenské provedení techniky bude poněkud robustnější a odolnější vůči vlivům extrakčního procesu.

Ostatní drobná technika by neměla představovat výraznější problém. Příkladem takové techniky by mohly být osobní zbraně, přilby, přístroje pro noční vidění, GPS, apod.

5 ZÁVĚR

Dekontaminace citlivých komponent představuje nelehký úkol. V AČR je tento problém řešen pouze improvizovaně, kdy jsou k tomuto účelu používány prostředky nepřímo určené dekontaminaci citlivých komponent. Ve světě je využíváno několik způsobů, z nichž každý s sebou nese pozitivní i negativní aspekty. Vybranou metodou je nutné zabezpečit zejména pokud možno nejvyšší stupeň dekontaminace BChL a plnou funkčnost přístroje po dekontaminaci. Jednou z těchto metod je i extrakční detoxikace.

Rozpouštědlo HFE-7200, vytipované pro použitou extrakční metodu, se vyznačuje poměrně nízkou agresivitou vůči standardně používaným konstrukčním materiálům, velmi nízkou toxicitou a negativně neovlivňuje stav ozonové vrstvy zemské atmosféry (jako např. freony). Zároveň velmi dobře rozpouští vybrané BChL, přičemž byla stanovena maximální koncentrace yperitu v HFE-7200 v závislosti na teplotě. Experimentálně bylo ověřeno, že BChL lze od rozpouštědla separovat použitím směsného preparátu Tit143/Ag^+ silikagel a následně byla stanovena jeho sorpční kapacita pro vybrané BChL.

Pomocí průtočné extrakční kyvety byly stanoveny průběhy extrakce pro tři různé operační faktory (průtok rozpouštědla extrakční celou, teplotu a výkon ultrazvuku) a zároveň pro tři různé situace: rozpouštění kapek yperitu (měřeno na nepropustném výroku), desorpci yperitu ze struktury vzorku (propustný vzorek) a rozpouštění kapek yperitu s následnou desorpcí yperitu ze vzorku. Extrakční křivky měly podobný průběh: koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) zpočátku rychle rostla a po dosažení maxima pozvolně klesala. U všech tří operačních faktorů byl pozorován jejich vliv na průběh extrakce. Se zvyšující se rychlostí proudění rozpouštědla extrakční celou byl vzrůst koncentrace yperitu rychlejší a také maxima extrakční křivky bylo dosahováno v kratší době. Obdobně byl prokázán vliv teploty. V oboru experimentálně zvolených teplot byl se zvyšující se teplotou pozorován rychlejší průběh extrakce, maxim extrakčních křivek bylo dosaženo v kratším čase a jejich hodnota byla vyšší. Ultrazvuk obecně urychloval průběh extrakce oproti spontánní extrakci, avšak závislost na výkonu ultrazvuku nebyla zřetelně prokázána.

Matematickou analýzou byly získány hodnoty nastavitelných parametrů matematického modelu, které umožňují předpovídat průběh extrakce yperitu za různých experimentálních podmínek (rychlost průtoku rozpouštědla, teplota nebo výkon ultrazvuku). S pomocí matematického modelu bylo zjištěno, že rychlost proudění rozpouštědla extrakční celou má vliv zejména na tokové vlastnosti extrakčního procesu, jako jsou výška laminární vrstvy, hodnota Reynoldsova čísla nebo koeficientu obměny rozpouštědla v extrakční cele. Teplota pozitivně ovlivňuje zejména difusní koeficienty popisovaného děje, ale má také vliv na viskozitu rozpouštědla, maximální koncentraci yperitu v rozpouštědle a maximální koncentraci yperitu v pryžovém vzorku. Vliv ultrazvuku byl prokázán u laminární vrstvy (s rostoucím výkonem ultrazvuku se její výška zmenšuje) a také u difusních parametrů.

Z experimentů také vyplynulo, že se celkový průběh extrakce skládá ze dvou fází. První fází je rozpouštění kapalně yperitu, která má hlavní podíl na dekontaminaci použitých vzorků. Tento proces je poměrně rychlý, cca. do 10 minut a určuje celý průběh extrakce. Druhou fází je desorpce yperitu ze struktury vzorku, přičemž tento proces je nepoměrně pomalejší.

Na vybraných komponentách výpočetní a komunikační techniky byl ověřován vliv použití rozpouštědla HFE-7200 a působení ultrazvuku. Bylo zjištěno, že tyto komponenty jsou odolné k působení rozpouštědla a ultrazvuku. Výjimku tvoří mikrofónové součástky, které mohou být vlivem rozpouštědla narušeny.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PATOČKA, Jiří. *Vojenská toxikologie*. Praha: Grada, 2004. 178 s. ISBN 80-247-0608-3.
- [2] ČOS 681001. *Dekontaminační látky a směsi*. Praha: Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti, 2007. 24 s.
- [3] DVOŘÁK, Josef. *Speciální očista: Odmořování OL*. Vyškov: VVŠPV, 1992. 191 s.
- [4] KAISER, Robert a HARALDSEN, Kyle B. Decontamination of Sensitive Equipment. In: *Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference*, Salt Lake City, 2000. s. 64.
- [5] KAISER, Robert a HARALDSEN, Kyle B. *Surface Contamination and Cleaning*. Vol. 1, Utrecht: Ridderprint bv, 2003, s. 109-127. ISBN 90-6764-376-9.
- [6] SCOTT, Patrick. Perspectives from the electronic industry: Solvent sensitivities of electronics. In: *Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference*, Salt Lake City, 2000. s. 17.
- [7] KENNEDY, John. R., BEESON, Leonard J., GOUGH, Rick, KLAPPER, Harold a SMALLEY, Howard M. Environmentally friendly electronics clearing and decontamination. In: *Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference*, Nashville, 1998, s. 32.
- [8] WAGNER, George W., SORRICK, David C., PROCELL, Lawrence R., BRICKHOUSE, Mark D., McVEY, Iain F. a SCHWARTZ, Lewis I. Decontamination of VX, GD, and HD on a Surface Using Modified Vaporized Hydrogen Peroxide. *Langmuir*. 2007, 23, s. 1178-1186.
- [9] WAGNER, Geotge W., SORRICK, David C., PROCELL, Lawrence R., BRICKHOUSE Mark D., McVEY Iain F. a SCHWARTZ Lewis I. Vaporized Hydrogen Peroxide (VHP®) Decontamination of VX, GD, and HD. *Proceedings of the 2003 Joint Service Scientific Conference on Chemical and Biological Defense Research*, ECBCSP-018.
- [10] WAGNER, George W. a BARTRAM, Philip W. Reactions of the nerve agent simulant diisopropyl fluorophosphate with self-decontaminating

adsorbents. A ^{31}P MAS NMR study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999, 144, s. 419-424.

- [11] KIPLE, Joe. Decontamination Acquisition Programmes. In: Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Salt Lake City, 2000. s. 16.
- [12] TÖPFER, Hans-Joachim. New Technologies for the Decontamination of Sensitive Material. In: Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Salt Lake City, 2000. s. 21.
- [13] HERMMANN, Hans W., SELWYN, Gary S., HENINS, I., PARK, Jaeyoung. Decontamination of chemical and biological warfare CBW agents using an atmospheric pressure plasma jet APPJ. *Physics of plasmas*. 1999, 6, s. 2284-2289.
- [14] HERMMANN, Hans W., SELWYN, Gary S., HENINS, I., PARK, Jaeyoung, JEFFERY, M., WILLIAMS, J. M. Chemical warfare agent decontamination studies in the plasma decon chamber. *IEEE transactions on plasma science*. 2002, 30, s. 1460-1470.
- [15] LI, Jun, DAVIS, Thomas A. a MATTHEWS, Michael A. Supercritical fluid extraction process for removing polychlorinated biphenyl from a DOE job control waste. *Environmental Progress*. 2003, 22, s. 7-13.
- [16] WEIMASTER, John F. a ONTIVEROS, John. Dod decontamination science and technology program. *CBIAC Newsletter*. 2000, 1, 2, s. 1-4.

7 PŘÍLOHY

7.1 ŽIVOTOPIS

OBECNÉ INFORMACE

Jméno a příjmení: Ing. Marek Andrlé
Adresa: Černého 8, 635 00, Brno
Datum narození: 14.3.1983
E-mail: marek.andrle@seznam.cz

VZDĚLÁNÍ

- 2008 – doposud kombinovaná forma doktorského studijního programu Chemie a technologie ochrany životního prostředí na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.
Téma disertační práce: *Extrakční detoxikace citlivých komponent*.
Vedoucí disertační práce: doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
- 2002 – 2007 magisterské studium oboru Chemie a technologie chemie životního prostředí na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.
Téma diplomové práce: *Analýza fotochemických polutantů pomocí pasivních vzorkovačů*.
Vedoucí diplomové práce: Ing. Zbyněk Večeřa, CSc.
- 1998 – 2002 studium na Střední průmyslové škole chemické v Brně, obor chemická technologie – ochrana životního prostředí

PRACOVNÍ ZKUŠENOSTI

- 2007 – doposud vědecko – výzkumný pracovník, Vojenský výzkumný ústav, s.p., oddělení dekontaminace bojových chemických látek.

7.2 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

1. OPLUŠTIL, F., ANDRLE, M., DUJÍČEK, I., NĚMEC, T., OLŠANSKÁ, M.: TENZE - Použití aktivních dekontaminačních činidel - Studie [Závěrečná zpráva projektu TENZE za období 2008 až 2010] VOP-026 Šternberk, s.p. divize VTÚO Brno, 2010.
2. OPLUŠTIL, F., ANDRLE, M., DUJÍČEK, I., NĚMEC, T., OLŠANSKÁ, M.: INTERIER - Dekontaminace citlivých povrchů a komponent vojenské techniky a staveb založená na aplikaci mVHP - Studie [Závěrečná zpráva projektu INTERIER za období 2009 až 2011] VOP-026 Šternberk, s.p. divize VTÚO Brno, 2011.
3. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., ČÁSLAVSKÝ, J. Decontamination of sensitive equipment by extraction. In International Conference of Young Scientific Workers „Modern Technologies for Managing of Crisis Situations“. Editor P. Otrísal. Vyškov: NBC Defence Institute of University of Defence, 26.10.2010, s. 5. ISBN 978-80-7231-744-8.
4. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., OLŠANSKÁ, M. Detoxikační a desinfekční mikroemulze. Sborník přednášek X. ročníku mezinárodní konference „Ochrana obyvatelstva – Dekontam 2011“, Ostrava, str. 4-7, ISBN 978-80-7385-096-8.
5. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., ČÁSLAVSKÝ, J. Vliv ultrazvuku a průtoku rozpouštědla na extrakční dekontaminaci citlivých komponent. Sborník přednášek mezinárodní konference o separační chemii, Lázně Bohdaneč, B.1., ISBN: 978-80-87544-03-7.
6. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., OLŠANSKÁ, M. Dekontaminační mikroemulze, Sborník konference *Aktuální problémy ochrany vojsk před ZHN a průmyslových nebezpečných látek*, Vyškov, 2011, ISBN: 978-80-7231-834-6.
7. ZBOŘIL, R., ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., MACHALA, L., TUČEK, J., FILIP, J., MARUŠÁK, Z., SHARMA, V. K. Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, 211-212, s. 126-130.
8. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., ČÁSLAVSKÝ, J., The effects of ultrasound power, temperature and flow rate of solvent on decontamination of sensitive equipment by extraction, *Defence Science Journal*, 2014, 64 (2), p. 168-172.