

VÝBĚR SIMULANTŮ BOJOVÝCH OTRAVNÝCH LÁTEK A LABORATORNÍ ZKOUŠKY JEJICH TERMICKÉ DESORPCE ZE ZASAŽENÝCH MATRIC

SELECTION OF CHEMICAL WARFARE AGENTS SURROGATES FOR LABORATORY TESTS OF ITS THERMAL DESORPTION FROM POLLUTED MATRICES

Marek ŠVÁB,¹ Barbora ŠTĚPÁNOVÁ¹, Jiří KROUŽEK², Václav DURĎÁK²

¹Dekonta a.s., Oddělení VaV, Dřetovice, Stehelčevy, 400 96, Česká republika, svab@dekonta.cz

²University of Chemistry and Technology, Technická 5, 166 28 Praha, Česká Republika

Abstrakt

Článek se zabývá použitím technologie termické desorpce při dekontaminaci tuhých matric zasažených bojovými otravnými látkami. Pro testy byly vybrány simulanty vytipovaných výše-vroucích bojových otravných látek, jejichž klíčové fyzikálně-chemické vlastnosti jsou podobné. Zvolenými látkami byl diethyl ftalát a diethyl malonát. S těmito simulanty byly provedeny laboratorní testy, kdy po řízené kontaminaci tuhých matric různého druhu, došlo k následné termické desorpci při teplotách až 300 °C s využitím duplikátorového nebo mikrovlnného ohřevu. Ačkoli rychlá hydrolyza diethylmalonátu komplikovala vyhodnocení výsledků, testy prokázaly vysokou účinnost odstranění simulantů BOL při obou způsobech ohřevu.

Abstract

The study relates to the application of thermal desorption technology for decontamination of solid matrixes exposed to chemical warfare agents. Chemical warfare agents of interest were low-volatile types and experiments were carried out by use of its simulants having similar physical-chemical properties. The selected surrogates were diethylphtalate and diethylmalonate. Experiments were carried out with model solid matrixes in laboratory apparatuses equipped by two types of the heating systems: duplicator and microwave (up to 300 °C). Although the fast diethylmalonate hydrolysis complicated the evaluation, the results proved high efficiency of simulants removal from all matrixes for both heating methods.

Klíčová slova: bojové otravné látky, simulanty, termická desorpce

Key words: chemical warfare agents, simulants, thermal desorption

Úvod

Povaha použití chemických zbraní se v posledních desetiletích výrazně transformovala. Spolu se zvyšováním úrovně prostředků individuální ochrany vojenských složek se změnila jejich cílová skupina a tyto látky bývají zneužívány k útokům na civilní obyvatelstvo. I přes Úmluvu o zákazu použití chemických zbraní, jež vstoupila v platnost v roce 1997 a kterou ratifikovala většina států, se stále objevují případy použití těchto látek např. během konfliktu v Sýrii nebo při teroristických útocích. Proto je problematika řešení následků působení chemických zbraní stále aktuální (Křížková, Vítavová 2017).

<https://dx.doi.org/10.21062/ujep/230.2019/a/1802-212X/SO/12/1/25>

Šváb, M. – Štěpánová, B. – Kroužek, J. – Durďák, V. (2018): Odstraňování simulantů bojových chemických látek za zasažených materiálů technologií termické desorpce
Studia Oecologica, 12, No. 1, pp. 25–36, ISSN: 1802-212X

Projekt „Inovativní technologie termické desorpce pro dekontaminaci chemicky a biologicky zamořených materiálů“ se zabývá vývojem technologie termické desorpce v aplikaci na bojové otravné látky (BOL). Nasazení tohoto dekontaminačního procesu předpokládá existenci zasažené tuhé matrice, ve které je konkrétní znečišťující látka relativně pevně fixována a po prvotním zásahu záchranných složek potom může představovat další riziko (suť, omítka, zemina atd.). Technika termické desorpce bude v případě potřeby nasazena zejména pro matrice zasažené takovými látkami, které jsou málo těkavé, mají vysokou teplotu varu a spíše hydrofobní charakter. Ty budou v matrici setrvávat a představovat další riziko. Ihned v počátku procesu vytipování zájmových typů BOL pro vývoj technologie tak lze vyloučit látky plynné nebo velmi těkavé s nízkou normální teplotou varu. Vyloučit tak lze například kyanovodík, chlorkyan, fosgen a perfluorizobuten, případně další plynné nebo velmi těkavé látky.

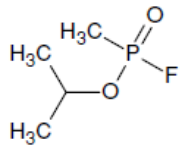
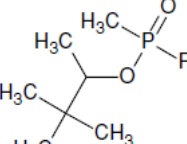
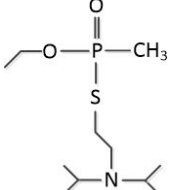
Inovovaná technologie termické desorpce však bude schopna odstranit ze znečištěných matric širokou škálu kontaminujících látek, které mohou být vneseny do prostředí například i havárií nebo živelní pohromou. Technologie, která bude schopna účinně, bezpečně a ekonomicky odstranit termickou desorpcí BOL, bude stejně využitelná i pro další toxické látky, jejichž škála je nesmírně široká.

Bojové otravné látky a jejich simulanty

Jako hlavní typ látek, na které je vhodné zaměřit při vývoji technologie pozornost, lze označit BOL ze skupiny nervově-paralytických a zpuchýřujících. Jedná se o látky s odpovídajícími fyzikálně-chemickými vlastnostmi, jejichž možný výskyt při nepředvídaných událostech je odborníky v oboru připouštěn. Ostatní BOL jsou buď nevhodné z hlediska vlastností (plynné/velmi těkavé), případně je jejich použití málo pravděpodobné (Masson 2011, Maziejuk 2015, Sawyer 2011, Vale 2016).

Tabulka 1 shrnuje nejvýznamnější BOL, které mohou být významné z pohledu aplikace termické desorpce. Výběr látek je výsledkem rešeršní práce i konzultací se specialisty v oboru ochrany před BOL (Státní úřad jaderné, chemické a biologické ochrany, vvi).

Tabulka 1: Přehled nejvýznamnějších nervově-paralytických látek z pohledu technologie termické desorpce (Ellison 2008, UA 2005, Lavoie et al. 2011, Bartel-Hunt et al. 2008, Gupta 2015)

Název/ reference	Označení	Chemické názvy	Strukturní vzorec	Skupenství 20 °C	Bod tání, °C	Bod varu, °C
sarin	GB, T-144, Trilon 46, EA 1208	O-isopropylmethyl- fluorfosfonát; iso- propylmethylfosfo- nofluoridát		bezbarvá kapalina	-56	147
soman	GD, VR-55, EA 1210	O-(3,3-dimethyl-2- butyl)-methylfluor- fosfonát; O-pinako- lylmethylfosfono- fluoridát		bezbarvá kapalina	-42	198
látka VX	VX (USA), EA 1701	O-etyl-S-(diisopro- pylaminoethyl)- methylthiofosfonát; S-[2-(diisopropyl- amino)ethyl]-O- ethylmethylfosfono- thioát		jantarově zbarvená olejovitá kapalina	-51	298 (rozklad)

Název/ reference	Označení	Chemické názvy	Strukturní vzorec	Skupenství 20 °C	Bod tání, °C	Bod varu, °C
látka Vx-1	Vx, R 33 (Rus.), Medemo, EDMM, EA1699	O-isobutyl -S-(di- isopropylamino- ethyl)-methylthio- fosfonát; S-[2-(diisopropyl- amino)ethyl]-O- iso-butylmethylfos- fonothioát		bezbarvá kapalina	Ned.	256
látka Vx-2	Vx, R 33 (Rus.), Medemo, EDMM, EA1699	O-isobutyl -S-(di-etylamo- ethyl)- methyl fos- fonothioát		bezbarvá kapalina	Ned.	323
tabun	GA, EA 1205, Trilon 83	O-ethyl-N,N- dimethylamino- kyanofosfát; ethylmethylfos- fordiamidokyanidát		bezbarvá nebo nahnědlá kapalina	-49	246
látka GV	GV, EA 5365	2-dimethylamino- etyl dimethylamido- fluorofosfát; 2-dimethylamino- etyl dimethylamido- fosforfluoridát		bezbarvá kapalina	-110	226
látka SMPF	GF, cyclosarin EA 1212, T-2139,	cyklohexylmethyl- fluorofosfát		bezbarvá kapalina	-30	239

Vzhledem k tomu, že není možné za běžných laboratorních podmínek provádět zkoušky přímou BOL, je třeba pro účely testování nahradit tyto látky vhodnými simulanty. Úkol vybrat vhodný simulant byl však již různými pracovišti řešen a na dané téma lze proto nalézt specializované publikace. V literatuře jsou dostupné údaje zejména o simulantech sarinu, somanu, tabunu, VX, sulfidického yperitu a lewisitu. Vzhledem k podobným vlastnostem uvažovaných BOL lze očekávat, že vybraných několik simulantů bude možné použít pro širší spektrum bojových látek. Pro prvotní výběr vhodných simulantů byly vzhledem k množství dat a posuzovaných látek zvažovány jen teploty varu za normálního tlaku, tenze par za normální teploty a rozdělovací koeficient oktanol/voda.

Na základě těchto parametrů byly vytipovány vhodné simulanty pro laboratorní a poloprovodní testy, které pokrývají spektrum BOL s reálným předpokladem použití s následnou dekontaminací zasažených materiálů metodou termické desorpce. Jako vhodné simulanty označit ECA (ethylchloroacetát) nebo acetoin (sarin), DEM (diethylmalonát) (soman, lewisit), DEA (diethyladipát) (tabun), DEPh (diethylftalát) (VX) a MS (metylsalicylát) (sulfidický yperit). Vlastnosti uvažovaných simulantů vybraných BOL shrnuje Tabulka 2. Experimentální práce se z pohledu praktické aplikace technologie zaměřily na středně a výševroucí bojové látky jen velmi omezeně rozpustné ve vodě, ovšem vzhledem k nejnižší teplotě varu sarinu lze důvodně předpokládat využitelnost výsledků i pro dekontaminaci Sarinem zasažených materiálů, pokud by se to ukázalo jako potřebné.

Vzhledem k povaze plánovaných experimentů byl nakonec zredukován počet simulantů, protože například tabun lze simulovat i látkou MS, která má teplotu varu jen o 20 °C nižší, případně

Lze uvažovat o DEPh s teplotou varu o 50 °C vyšší (v tomto případě lze předpokládat, že úspěšné odstranění DEPh z kontaminované matrice bezpečně prokáže odstranění tabunu). Naopak sulfidický yperit lze nahradit i látkou DEA, která má teplotu varu o 20 °C vyšší, resp. DEM, která má teplotu varu o 20 °C nižší. Po zohlednění podobných úvah lze navrhnout simulanty DEM a DEPh, které pokrývají středně a vysokovroucí typy vybraných BOL. Zhruba pokrývají vybrané BOL také co dohodnoty rozdělovacího koeficientu oktanol/voda, resp. rozpustnosti ve vodě.

Tabulka 2: Vybrané simulanty uvažovaných BOL (Yaws 2015, Lavoie et al. 2011, Bartel-Hunt et al. 2008)

Název / Mr (g/mol)	teplota varu, °C (101 kPa)	rozkladná teplota, °C	tenze par (Pa) (25 °C)	výparné teplo (kJ/mol)(25 °C)	log (K _{ow}) / rozpustnost ve vodě (g/l, 25°C)	Rel. hustota par (vůči vzduchu)
sarin 140,09	147	150 (2,5 hod)	330,6	48,6	0,3 / mísitelný	4,8
ECA 122,55	144,3	nedostupná	649,3	49,5	0,94 / 19,4	1,1
CEES 124,6	157	nedostupná	453,3	44,4	2,2 / 1,06	4,3
acetoin 88,11	148	nedostupná	237	48,7	-0,36 / mísitelný	3
soman 182,17	198	130-150 (4-200 hod)	53,5	55,2	1,78 / 21	6,3
lewisit 207,32	196 (trans)	<196	46,7	64,9	2,56 / 0,5	7,1
DEEP 166,16	198	270	41,6	41,6	0,66 / 1,75	5,73
DEM 160,17	200	nedostupná	36,0	64,7	0,96 / 23,2	5,52
tabun 162,1	246	150 (3,25 hod)	7,6	64,9	0,38 / 98	5,6
DEA 202,3	245	nedostupná	7,7	56,2	2,66 / 4,23	7,0
látka VX 267,37	298	250- 295 (minuty)	0,12	80,4	2,09 / 30	9,2
DEPh 222,2	295	nedostupná	0,3	82,1	2,42 / 1,08	7,7
DES 258,4	305	>307	0,07	65,1	4,36 / 0,08	>1
sulfidický yperit 159,01	216 - 224	180	14,7	62,8	2,14 / 0,61	5,4
MS 152,2	223	nedostupná	5,3	57,9	2,55 / 0,7	5,2

Termická desorpce

Jedná se o proces, který slouží k odstraňování středně i málo těkavých látek ze zasažených matric zahříváním na dostatečně vysokou teplotu. Při použití vakua lze tímto postupem odstranit i látky s vyšším bodem varu. Ohřev materiálu může být přímý nebo nepřímý, případně mikrovlnný. Doba zdržení upravovaného materiálu v zařízení závisí na charakteru kontaminantů, matrici a obsahu vody. Potřebná doba se pohybuje od několika minut až po několik hodin. Výstupem z procesu je vyčištěná pevná matrice, kondenzát a odplyn.

Metodu lze úspěšně použít pro kontaminanty s bodem varu přibližně do 600 °C. Běžně se tato metoda používá k sanaci lokalit bývalých koksáren, rafinerií, plynáren a dalších lokalit s kontaminací polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAU), kreozotem, fenoly a heterocyklickými sloučeninami. Metoda může být dále použita k dekontaminaci zemin a dalších materiálů kontaminovaných chloro-

vanými organickými polutanty jako jsou polychlorované bifenylly (PCB), pesticidy a polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF) (US EPA 1996, NFESC 1998).

Experimentální část

S vytipovanými simulanty DEM a DEPh byly provedeny testy termické desorpce, jejichž prvním krokem byla příprava vzorků tuhých matric se simulovanou kontaminací. Pro experimenty byly vybrány následující matrice: stavební suť (jemný recyklát suti), betonová drť, jíl, písek, zemina a antuka (cihly). Matrice v dostatečném množství byly nejprve vysušeny na vzduchu při laboratorní teplotě, jemně rozduženy podrcením, poté síťovány přes síto s velikostí oka 2 mm a důkladně homogenizovány. U každé matrice byla stanovena sušina, pH a obsah organického uhlíku jakožto důležitý zdroj sorpčních schopností matrice. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 3. Kontaminace simulanty BOL byla provedena současně pro všechny matrice a testy termické desorpce proběhly s časovým odstupem. Cílem byla jednak optimalizace prací při časově náročnější přípravě matric kontaminovaných simulanty BOL a jednak možnost posoudit stabilitu simulantů byť jen v suché matrici, což jsou důležité informace využitelné v dalších fázích experimentů.

Tabulka 3: Základní vlastnosti použitých tuhých matric

matrice	suť	beton	jíl	písek	zemina	antuka
sušina (%)	98,5	94,6	95,0	99,9	95,6	97,7
$C_{(C-org.)}$ (mg/kg)	18 200	13 200	984	< 650	86 100	< 650
pH	10,3	11,6	7,47	8,56	8,51	8,72

S přihlédnutím ke skutečnosti, že vybrané simulanty bojových látek DEM a DEPh ochotně podléhají hydrolyze, byla pro přípravu vzorků tuhých matric kontaminovaných simulanty zvolena koncentrace cca 1000 mg/kg. Předpokladem bylo, že bude k dispozici dostatečná koncentrace po případném úbytku hydrolyzou, pro následné testy termické desorpce. Vzorky jednotlivých matric bylo třeba vybranými simulanty BOL exponovat homogenně, kvantitativně a reprodukovatelně. Pro vybrané simulanty BOL bylo třeba zvolit vhodné rozpouštědlo, tak aby bylo možné tuhovou matrici exponovat malým množstvím simulantu a zároveň, aby se rozpouštědlo co nejrychleji odpařilo. Nevyhnutelné zároveň bylo minimalizovat kontakt s vodou, případně vlhkostí z důvodu hydrolyzy. Na základě těchto požadavků a vlastností simulantů byl jako rozpouštědlo zvolen hexan. Vzorky byly s hexanem důkladně promíchány do podoby suspenze a vpraven byl i malý objem hexanu s přesným obsahem obou simulantů. Poté byl hexan ponechán volně odpařit a suché matrice byly opět homogenizovány. Fotodokumentace přípravy matric je na Obrázku 1.



Obr. 1: Fotodokumentace přípravy matric uměle kontaminovaných DEM a DEPh

Stanovení přesného obsahu simulantů proběhlo jak bezprostředně po přípravě vysušeného homogenního vzorku, tak i s odstupem času během následujících testů termické desorpce. V Tabulce 4 jsou uvedeny jak koncentrace simulantů nadávkované během procesu kontaminace, tak i výsledné hodnoty zjištěné analýzami. Z výsledků je patrná nižší stabilita simulantu DEM, který se částečně rozkládá i v suchém materiálu (resp. s minimální vlhkostí), zejména pokud se jedná o matrici alkalickou, zde beton a suť. V betonu došlo k významnému snížení obsahu i jinak stabilnějšího DEPh.

Tabulka 4: Vstupní obsahy simulantů BOL v připravených maticích a koncentrace zjištěné následnými analýzami

matrice	sut [†]	beton*	jíl	písek	zemina	antuka
dávkovaná koncentrace DEM (mg/kg _{sušiny})	971	1006	1010	1004	1000	1002
dávkovaná koncentrace DEPh (mg/kg _{sušiny})	982	1002	944	1012	1011	1003
obsah DEM (mg/kg _{sušiny}) analýza	163	< 40	426	147	317	180
obsah DEPh (mg/kg _{sušiny}) analýza	913	542	901	810	844	819
obsah DEM (mg/kg _{sušiny}) analýza / časový odstup (týdny)	12/8	<3/14	66/11	20/18	16/11	22/14
obsah DEPh (mg/kg _{sušiny}) analýza / časový odstup (týdny)	914/8	265/14	761/11	878/18	817/11	856/14

* - s odstupem dalších 6 týdnů poklesla koncentrace DEPh v betonu na 186 mg/kg_{sušiny}

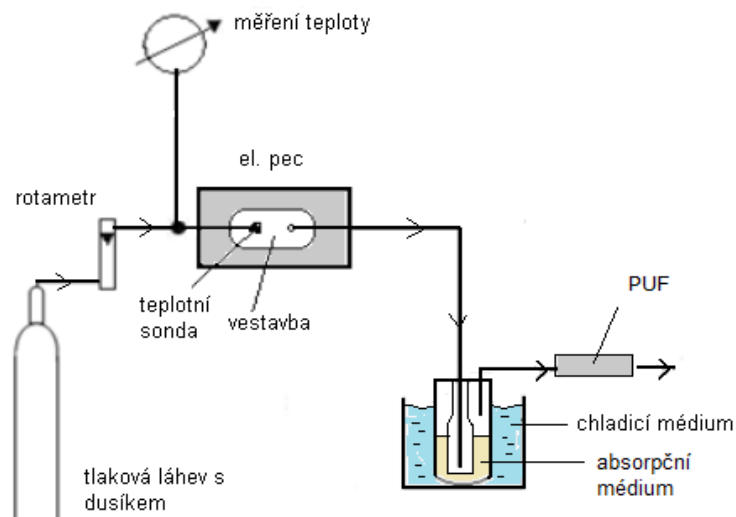
Analytické metody

Při analýze tuhých matic bylo cca 1,5 g vzorku naváženo a přidáno 10 ml směsi aceton:hexan 1:2. Vzorek byl protřepán a v ultrazvukové lázni extrahován 30 minut. Po zchlazení extraktů na laboratorní teplotu bylo cca 1 ml extraktu přefiltrováno přes PTFE membránu o porozitě 0,45 μm. Filtrovaný extrakt byl 100x ředěn a byl přidán interní standard. Následovala analytická koncovka (GC-MS).

Experimentální aparatury a podmínky testů

Pro účely realizace laboratorních zkoušek byly upraveny, doplněny a přizpůsobeny laboratorní aparatury využitelné pro testy procesu termické desorpce výševroucích kontaminantů ze znečištěných zemin a kalů. Upraven byl teplotní režim včetně regulace, inertizace trasy i tlakové poměry v plynové trase zakončené absorpční nádobkou následovanou sorpční trubičkou. Ohřev byl realizován dvěma způsoby a to duplikátorově a pomocí mikrovln generovaných magnetronem.

Nejprve byly provedeny pokusy s laboratorní aparaturou s klasickým ohřevem. Základem této aparatury byla upravená laboratorní elektrická pec se speciálně navrženou vzduchotěsnou skleněnou vestavbou, do které se vkládá testovaný materiál. Ohřev během procesu byl automaticky řízen podle odezvy termočlánku umístěného ve vnitřním prostoru pece, nicméně přesněji regulovat proces bylo možné manuálně dle teploty vsádky, která byla měřena termočlánkem vsazeným přímo v lodičce s materiálem. Skleněnou vestavbou protékal dusík coby inertní plyn, jehož průtok byl automaticky regulován. Plyn obohacený o páry desorbovaných simulantů BOL po výstupu z pece vstupoval do promývací baňky zajišťující absorpci kontaminantů do absorpčního média (voda nebo roztok hydroxidu sodného o pH = 12). V aparatuře je klíčové rozložení teplot pro zamezení kondenzace desorbovaných složek. Z toho důvodu byly vybrané části trasy vyhřívány včetně regulace nad teplotu kondenzace. Aparatura je schematicky znázorněna na Obr. 2.



Obr. 2: Zjednodušené schéma provedení laboratorních experimentů termické desorpce s duplikátorovým ohřevem

V rámci několika sérií laboratorních modelových simulací procesu byla s pomocí této aparatury testována termická desorpce různých modelových matric znečištěných simulanty BOL. Při těchto testech byla vkládána do skleněné vestavby vždy navážka 100 g testovaného materiálu ve dvou lodičkách po 50 g, kdy každá lodička byla odebírána z pece v různém časovém intervalu po dosažení definované teploty vsádky. Tímto způsobem byly provedeny experimenty se třemi různými teplotami desorpce a při různé době zdržení. Podmínky všech níže demonstrovaných experimentů jsou shrnuty v Tabulce 5. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min.

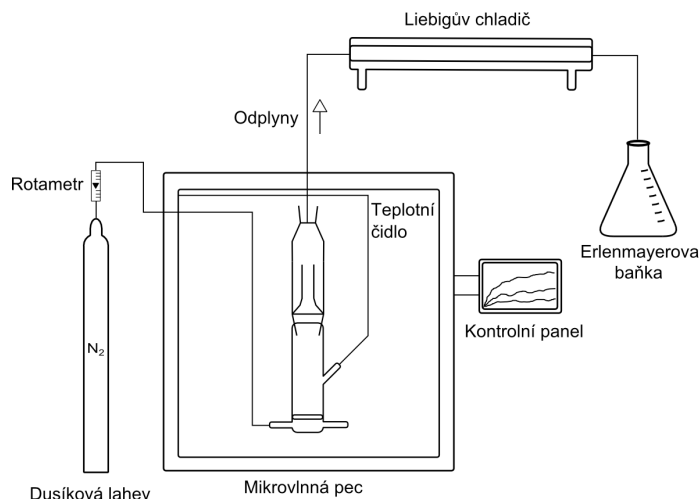
Tabulka 5: Podmínky testů termické desorpce simulantů BOL s duplikátorovým způsobem ohřevu

materiál	simulant	Teplota desorpce [°C]	Doba zdržení [min]
suť	DEPH/DEM	150/200/300	5/20
písek	DEPH/DEM	150/200/300	5/20
zemina	DEPH/DEM	100/200/300	5/20
jíl	DEPH/DEM	100/200/300	5/20
beton	DEPH/DEM	150/200/300	5/20
antuka	DEPH/DEM	100/200/300	5/20

Dekontaminační proces byl ve všech případech hodnocen na základě relativního úbytku simulantu BOL v porovnání s matricí vstupující do termického procesu. Vždy byly současně odebrány vzorky materiálu vstupující do procesu a vzorky materiálu vystupující z pece a analyzovány. Tím byla zaručena porovnatelnost výsledků mezi materiály, u nichž se lišily doba skladování či další podmínky manipulace.

Druhou použitou aparaturou byla sestava s mikrovlnným ohřevem. Základ aparatury tvořil mikrovlnný laboratorní systém MicroSYNTH Milestone. Toto zařízení umožňuje citlivou automatickou regulaci procesu ohřevu, která je založena na zpětné vazbě řízení výkonu magnetronu dle odezvy systému měření teploty založeném na senzoru z optického vlákna. Výkon mikrovln lze regulovat automaticky i manuálně pomocí dotykové obrazovky s rozlišením výkonu 1 W až do maxima 1000 W. V principu je sestava obdobná předchozí, v mikrovlnné peci je umístěna speciální skleněná vestavba, do které se vkládá na fritu vzorek materiálu (50 až 100 g dle materiálu), skrz kterou protéká dusík. Na desorbéru je vzhledem k vertikálnímu režimu procesu umístěn speciální prvek zabraňující zpětné recirkulaci kondenzujících par opouštějících materiál. Ostatní podíly kontaminantů byly zachycovány v kon-

denzačním systémem založeném na běžném laboratorním protichůdném průtočném kondenzátoru. Optické vlákno bylo během experimentů vloženo vždy doprostřed vsádky materiálu. Velikost vsádky materiálu, jakožto jeden z důležitých parametrů mikrovlnných procesů, zajišťovala vždy efektivní a přitom homogenní ohřev materiálu. Vestavba byla navíc vždy obalena vrstvou skelné tepelné izolace. Laboratorní aparatura je představena na Obr. 3 a na fotografii na Obr. 4.



Obr. 3: Schéma provedení laboratorních experimentů s mikrovlnným ohřevem



Obr. 4: Mikrovlnná laboratorní aparatura

V aparatuře je klíčové rozložení teplot pro zamezení kondenzace desorbovaných složek. Z toho důvodu byly vybrané části trasy vyhřívány včetně regulace nad teplotu kondenzace. Experimenty s mikrovlnným ohřevem ve své podstatě odpovídaly experimentům s klasickým způsobem ohřevu. Uměle kontaminovaný materiál byl vložen do desorbéru, následně byla sestavena a zatěsněna aparatura a nastaven teplotní program, který byl případně v průběhu experimentů dle aktuálních jevů upravován s ohledem na rychlost ohřevu. V kavitě pece byl v některých případech vložen susceptor mikrovln v místičce do rohu kavity. Důležitá byla cílová teplota a doba zdržení, jež se lišily od předchozích sérií experimentů. Cílové teploty byly v této sadě testů omezeny 250 °C, což je limitní teplota pro aplikaci optovláknenného senzoru, jehož struktura je tvořena teflonem. Podmínky experimentů jsou shrnuty v Tabulce 6. V případě mikrovlnného ohřevu je velmi obtížné přesně nastavit a regulovat rychlost ohřevu dané matrice, protože závisí na mnoha faktorech, které se i průběžně mění. Obecně lze však uvést, že teplota obvykle narůstala rychlostí cca 20 – 50 °C/min.

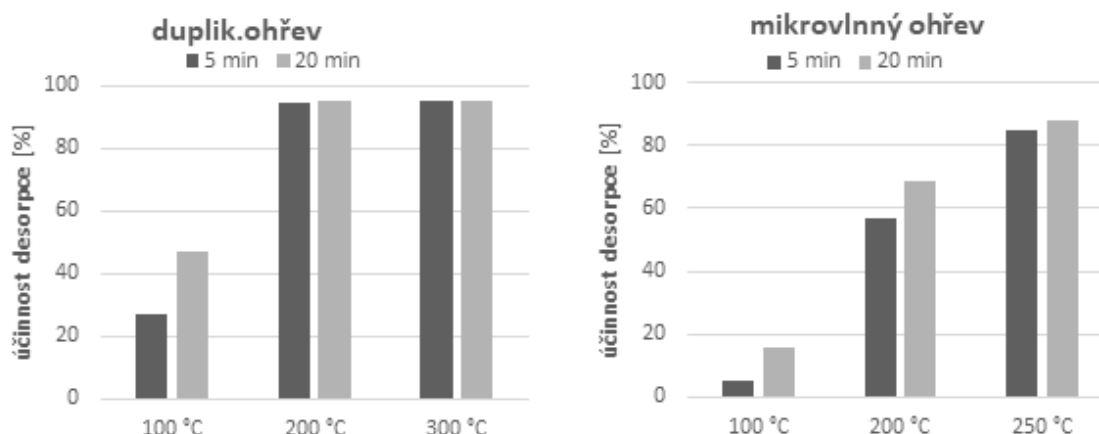
Tabulka 6: Podmínky testů termické desorpce simulantů BOL s mikrovlnným způsobem ohřevu

materiál	simulant	Teplota desorpce [°C]	Doba zdržení [min]
sut'	DEPH/DEM	100/200/250	5/20
písek	DEPH/DEM	150/200	5/20
zemina	DEPH/DEM	100/200/250	5/20
jíl	DEPH/DEM	100/200/250	5/20
beton	DEPH/DEM	150/200/250	5/20
antuka	DEPH/DEM	100/200	5/20

Výsledky a diskuse

Výsledky experimentů jsou vyjádřeny formou relativní účinnosti dekontaminace. Ačkoli byly vzorky jednotlivých matric kontaminovány DEM a DEPH stejným způsobem na úroveň kolem 1000 mg/kg, zjištěné koncentrace před vlastním testem se lišily (viz Tabulka 4). DEM obecně vykazoval ve všech matricích významný úbytek v porovnání s počátečními koncentracemi, důvodem byl časový odstup těchto analýz od přípravy vzorků a tato látka snadno hydrolyzuje. Materiály byly uchovávány v uzavřených nádobách ve tmě při okolní teplotě v suché podobě, přesto většinou zásaditější pH v dlouhodobějším časovém horizontu působí rozkladně na tento simulant. Tento jev byl již v minulosti pozorován i v případě umělé kontaminace stavebních materiálů chlorovanými pesticidy, které jsou řazeny mezi perzistentní látky. Mnohem stabilnější je simulant DEPH, kde významný úbytek v materiálu byl zaznamenán pouze u betonu, jehož pH reakce je velmi zásaditá (až 12).

Výsledky termické desorpce s oběma typy ohřevu pro kontaminaci DEM jsou v Obr.5 uvedeny pouze pro jílovou matrici, u níž byla zbytková koncentrace nejvyšší. Na Obr.6 a Obr.7 jsou shrnuta data z testů s duplikátorovým, resp. mikrovlnným ohřevem pro kontaminaci DEPH vybraných matric. Při hodnocení výsledků je nutné brát v úvahu nejistotu stanovení obou simulantů výše popsanou metodou, která činí 20 %. Po výpočtu účinnosti desorpce je potom vliv nejistoty neproporcionální i závislý na vstupní koncentraci. Např. při účinnosti 90 % je nejistota -3,3/+5 % a při účinnosti 50 % potom -16,7/+25 % (platí pro vstupní koncentraci 900 mg/kg_{sušiny}). Nejistota výsledné účinnosti tedy klesá s její vzrůstající hodnotou a při kýžených vysokých účinnostech (nad 98 %) je na úrovni do ±1 % pro všechny vstupní koncentrace, což je pro využití výsledků podstatné.

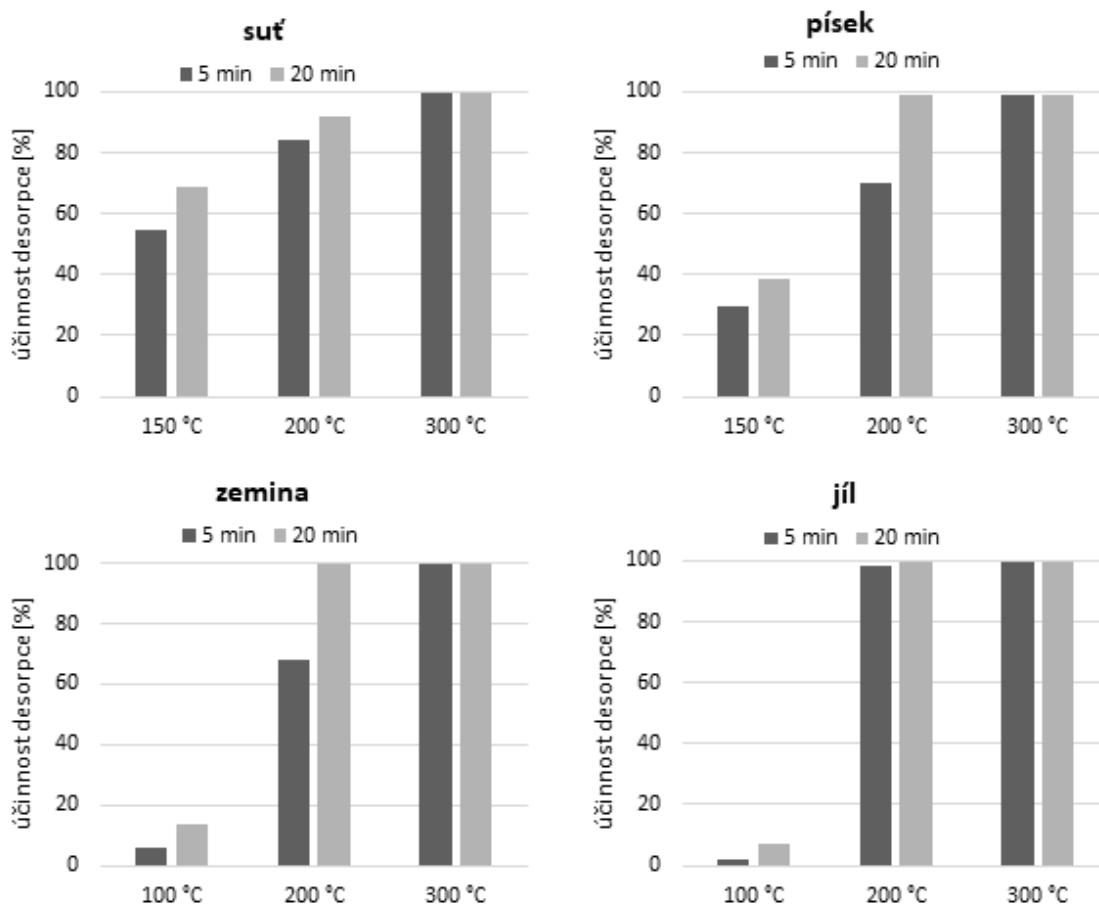


Obr. 5: Výsledky testů termické desorpce jílu kontaminovaného DEM s různými druhy ohřevu

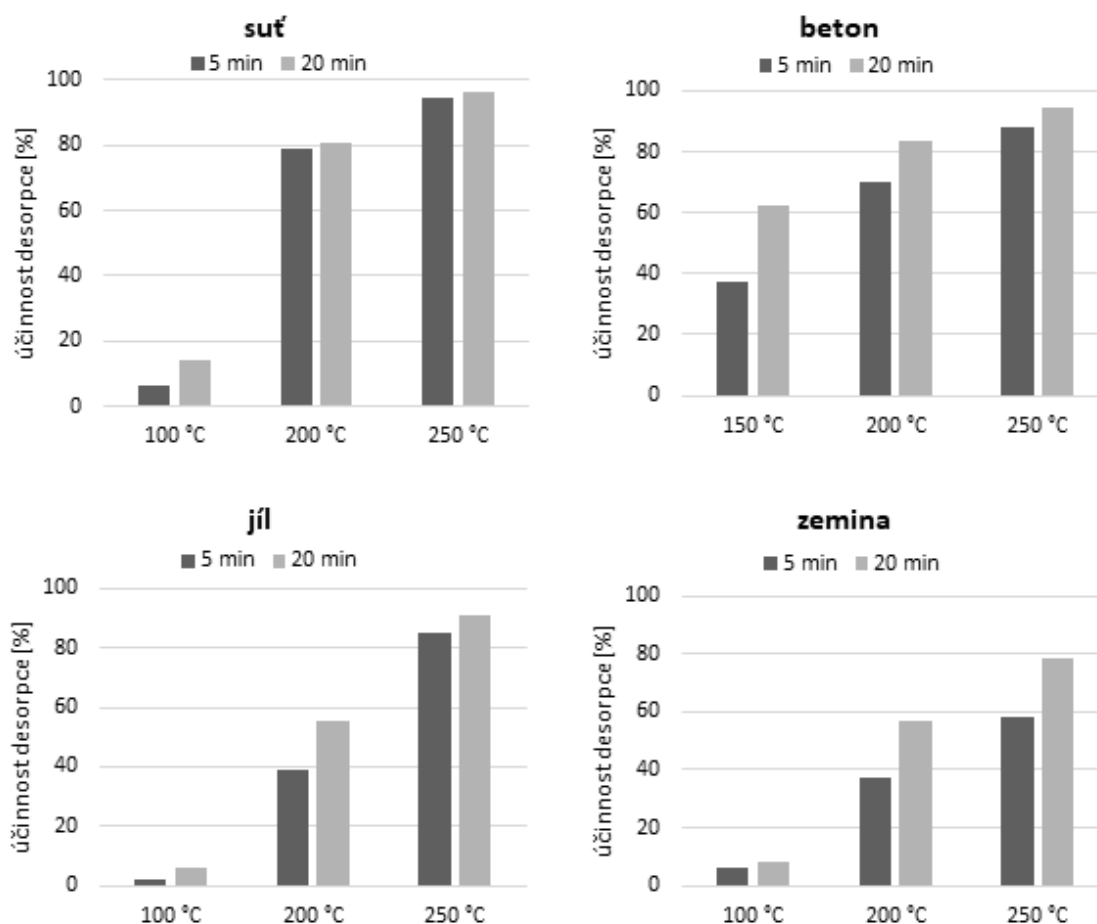
Teplota pohybující se okolo 100 °C byla pro dekontaminaci většiny matric neefektivní. Z toho důvodu byla pro druhou polovinu testů zvolena jako nejnižší teplota 150 °C. Naopak při všech testech aplikujících 300 °C bylo dosaženo kompletní dekontaminace materiálu. V chování různých matric

při termické desorpci lze pozorovat odchylky při teplotě 200 °C, kdy krátká doba zdržení v peci vedla k neúplnému odstranění DEPh, avšak po 20 minutách lépe odpovídajících reálným technologickým podmínkám termodesorpce byly materiály téměř ve všech případech vyčištěny. Lze tak předpokládat, že aplikace teploty 220 – 250 °C je pro dekontaminaci materiálů plně dostačující.

Data z aplikace mikrovlnného ohřevu výše diskutované výsledky potvrzují. Je však patrné, že při mikrovlnném ohřevu jednotlivých matric byla dosažena nižší účinnost dekontaminace, což lze přisoudit odlišnému mechanismu ohřevu v porovnání s duplikátorovým. Mikrovlnný ohřev má rychlejší průběh, tj. rychlejší dosažení cílové teploty, což může snižovat efektivitu procesu. Toto vysvětlení do jisté míry potvrzuje pozorovaný průběh všech experimentů z hlediska kinetiky procesu, kdy delší doba zdržení ve vyhřátém prostoru prokazatelně zvyšuje dekontaminační účinek, procesy transferu hmoty v systému hrají za nižší teploty důležitou roli. Mikrovlnná desorpce nebyla zcela účinná ani při nejvyšší aplikované teplotě 250 °C (vyšší teplota neumožňuje aplikaci stejného systému měření teploty založeného na optickém vlákně), pro větší měřítku lze doporučit spíše aplikaci teploty 300 °C.



Obr. 6: Výsledky testů termické desorpce s duplikátorovým ohřevem pro 4 matrice kontaminované DEPh



Obr. 7: Výsledky testů termické desorpce s mikrovlnným ohřevem pro 4 matrice kontaminované DEPh

Samostatný komentář si zaslouží otázka měření teploty při experimentech s různým způsobem ohřevu. Odlišný mechanismus ohřevu způsobuje také odlišné jevy týkající se distribuce teploty v materiálu.

Při klasickém duplikátorovém ohřevu dochází k ohřevu vsádky zvnějšku dovnitř (od horkého vzduchu v peci) a rychlost ohřevu je dle Fourierova zákona dána gradientem teploty a tepelnou vodivostí materiálu, která je pro cílové matrice velmi nízká. Pro zajištění prohřátí matrice v celé vsádce na cílovou teplotu je nutné aplikovat o 10 – 20 % vyšší teplotu v prostoru pece, čímž však dochází k dosažení teploty na povrchu vsádky vyšší než uvnitř. Z tohoto důvodu je obtížná také regulace procesu a při uvádění teploty termické desorpce je nutné mít na paměti, že se jedná o vyjádření minimální teploty vsádky, v žádném případě však o zcela přesnou teplotu reprezentující celou vsádku.

Naopak při mikrovlnném ohřevu probíhá sice ohřev v celé vsádce materiálu naráz, díky čemuž je možné dosáhnout podstatně rychlejšího dosažení cílové teploty, a použitý mikrovlnný systém navíc aplikuje za předpokladu prázdné kavity pece zcela homogenní elektromagnetické pole. Nicméně při interakci materiálu v daném prostorovém uspořádání je mikrovlnné pole různě vychylováno a dochází k některým běžným optickým jevům, jako je především odraz, lom a absorpce záření. V důsledku se tak může během procesu v určitém bodě kumulovat energie na úkor jiných bodů, proces je navíc proměnný v čase v souvislosti se změnou vlastností materiálu s rostoucí teplotou. Výsledkem je, že teplota měřená optickým čidlem v jednom bodě taktéž nemusí zcela reprezentovat průměrnou teplotu materiálu. Tento problém se zvětšuje u materiálů s větším ztrátovým faktorem a také s velikostí vsádky. Použitá velikost vsádky tyto skutečnosti zohledňuje a je kompromisem mezi požadavkem na dostatek absorbujícího materiálu a požadavkem na homogenní distribuci energie. Ze zkušeností operátorů se teplota ve vsádce v různých bodech v použitém desorbéru může rovněž lišit o 10 – 20 %.

Závěr

Výzkum prokázal účinnost termické desorpce při odstranění vybraných simulantů BOL, přičemž větší účinnost odstranění byla zjištěna u duplikátorového ohřevu. K úplné dekontaminaci tuhých matric s obsahem BOL termickou desorpcí je zapotřebí teplot 250 °C (duplikátorový ohřev) a 300 °C (mikrovlnný ohřev). Výsledky a výše uvedené poznatky z testů budou využity při konstrukci polo-provozních zařízení, která budou již plně schopna simulovat reálný dekontaminační postup. Odlišný mechanismus ohřevu způsobuje také odlišné jevy týkající se distribuce teploty v materiálu. Při klasickém duplikátorovém ohřevu dochází k ohřevu vsádky zvnějšku dovnitř (od horkého vzduchu/radiálně v peci) a rychlost ohřevu je dle Fourierova zákona dána gradientem teploty a tepelnou vodivostí materiálu, která je pro cílové matrice velmi nízká. Naopak při mikrovlnném ohřevu probíhá sice ohřev v celé vsádce materiálu naráz, díky čemuž je možné dosáhnout o poznání rychlejšího dosažení cílové teploty, ale teplota vsádky může narůstat až příliš rychle, což se nakonec může projevit snížením efektivity procesu.

Poděkování

Tato práce byla realizována s podporou Ministerstva vnitra v rámci projektu VI20162019032.

Seznam literatury

- BARTELT-HUNT S.L., KNAPPE D.R.U.K., BARLAZ M.A.: A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for Study of Environmental Behavior, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 38 (2008), 112 – 136.
- CARL L. YAWS: *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals*, Elsevier, Oxford, 2015, ISBN: 978-0-12-800834-8.
- GUPTA C.R.: *Handbook Of Toxicology Of Chemical Warfare Agents*, Academic press, 2015.
- ELLISON D.H.: *Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents*, CRC Press, Boca Raton, 2000, ISBN: 0-8493-2803-9
- CHAUHAN S. et al.: Chemical warfare agents, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 26 (2008), 113–122.
- KŘÍŽKOVÁ J., VITVAROVÁ T.: 20 let úmluvy o zákazu chemických zbraní; Státní úřad pro jadernou bezpečnost, oddělení pro kontrolu zákazu chemických a biologických zbraní, *Chemické listy* (2017).
- LAVOIE J., SRINIVASAN S., NAGARAJAN r.: Using Cheminformatics to Find Simulants for Chemical Warfare Agents, *Journal of Hazardous Materials* 194 (2011), 85-91.
- MASSON P.: Evolution of and perspectives on therapeutic approaches to nerve agent poisoning, *Toxicology Letters* 206 (2011), 5-13.
- MAZIEJUK M. et al.: Identification of organophosphate nerve agents by the DMS detector, *Sensors and Actuators B: Chemical* 213 (2015), 368-374.
- SAWYER T.W.: The therapeutic use of localized cooling in the treatment of VX poisoning, *Toxicology Letters* 204 (2011), 52-56.
- VALE A., MARRS T.C., RICE P.: Chemical terrorism and nerve agents, *Medicine* 44 (2016), 106-108.
- A Citizen's Guide to Thermal Desorption, US EPA, EPA 542-F-96-005 (1996).
- Department of the Army. Potential Military Chemical/Biological Agents and Compounds. FM 3-9, NAVFAC P-467, AFR 355-7. Department of the Army, Navy and Air Force, Fort McClellan, AL, 2005.
- Overview Of Thermal Desorption Technology, Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme (USA), Contract Report CR 98.008-ENV (1998).