

PERMEACE BOJOVÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK VRSTVENÝMI SORPČNÍMI MATERIÁLY

PERMEATION OF CHEMICAL WARFARE AGENTS THROUGH THE ADSORPTION MATERIALS

Jiří Slabotinský^{a*}, Jakub Vaněk^a, Markéta Weisheitelová^a

^a Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i. Kamenná

*Korespondující autor: slabotinsky@sujchbo.cz, tel.: +420 517 546 180

Abstrakt

Textilní materiály založené na principu zachytů pronikajících nebezpečných látek na aktivním povrchu pomocí adsorpce, jsou jednou z forem ochrany člověka před riziky působení nebezpečných chemických látek včetně bojových (dále BCHL). Princip adsorpce je obecně znám, avšak pro efektivnost využití sorbentu a zvýšení ochranné účinnosti platí některé významné zákonitosti. Jejich aplikace při vývoji materiálů s využitím nanovláken je předmětem současných prací. V příspěvku jsou uvedeny nejen teoretické zákonitosti vedoucí k očekávané ochranné účinnosti, ale také experimentální poznatky s výsledky dosaženými s bojovými chemickými látkami i jejich náhradami (simulanty) jak u jednotlivých vrstev, tak u vrstveného systému. Výsledky jsou vztaženy k základním strukturálním parametrům nanotextilií i aplikovaných sorbentů.

Klíčová slova: permeace, bojové chemické látky, nanotextilie, adsorbenty

Abstract

The adsorption of permeating chemical compounds on the active surface of textile materials is one of many forms of personal protection against dangerous chemical compounds including Chemical Warfare Agents (CWA). The adsorption principle is generally known but its effective application especially in connection with the enhancing of protection efficacy follow certain significant rules. The development of new textile materials based on the application of adsorbents in the combination with nanofibrous materials is the main topic of contemporary research in this area. This contribution sums up the theoretical basis of adsorption-based protective efficacy and also brings new experimental results of sorption and permeation of live CWA agents and their simulants through different samples of layered composite materials. Results are related to the basic structural parameters of nanotextiles and applied adsorbents.

Key words: permeation, chemical warfare agents, nanotextiles, adsorbents

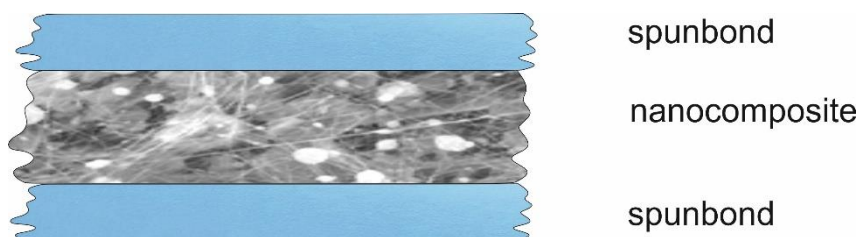
1. ÚVOD

Permeace, neboli pronikání, je principiálně společná všem chemickým látkám, bojové chemické látky (BCHL) nevyjímaje. Rozdíl je však v tom, který materiál klade tomuto pronikání odpor. Pokud je to materiál kompaktní, tedy neporézní (někdy nazývaný neprodyšné) formy, pak proces pronikání je závislý pouze na difúzi, se kterou se molekuly pronikající látky doslova prodírají strukturou materiálu podle toho, jakou volnost jim poskytuje. U polymerních materiálů jsou to tzv. vakance (dutiny), které vznikají náhodným pohybem polymerních řetězců nebo jejich volnějších částic. Jinak je tomu u porézních materiálů, kde dochází k volnému proudění strukturou, přičemž jeho intenzita závisí na velikosti a hustotě pórů a také jejich délce a křivolakosti. Vloží-li se do takové struktury částice schopné na sebe pronikající chemikálii vázat (zachycovat absorpcí, adsorpcí nebo dokonce chemicky rozkládat), pak takové látky doslova „odsávají“ pronikající látku z volného proudění, přičemž difúze, zpravidla povrchová, zde rovněž sehrává významnou roli.

V obou případech permeace je však hnací silou koncentrační spád mezi dvěma prostory, které daný materiál odděluje. Tím oddělovacím materiálem ve smyslu tohoto článku je ochranná vrstva dané tloušťky k výrobě protichemického ochranného prostředku. Jmenovitě se jedná o porézní materiály textilního charakteru s vloženými nanočásticemi adsorbentu resp. katalyzátoru. Experimentální výsledky s BCHL i jejich obecněji přístupnými simulanty navazují na teoretické poznatky o procesu zachytu a pronikání těchto látek, zejména pak na charakteristické údaje ovlivňující chování celého systému. Práce si především všímá vlivu tzv. strukturálních parametrů vrstveného systému, mezi něž patří velikost sorpčního povrchu, porozita a velikost a rozložení jednotlivých druhů pórů a také vliv typu sorbentu a jeho množství.

1.1 Permeace par chemické látky kompozitním vrstveným systémem

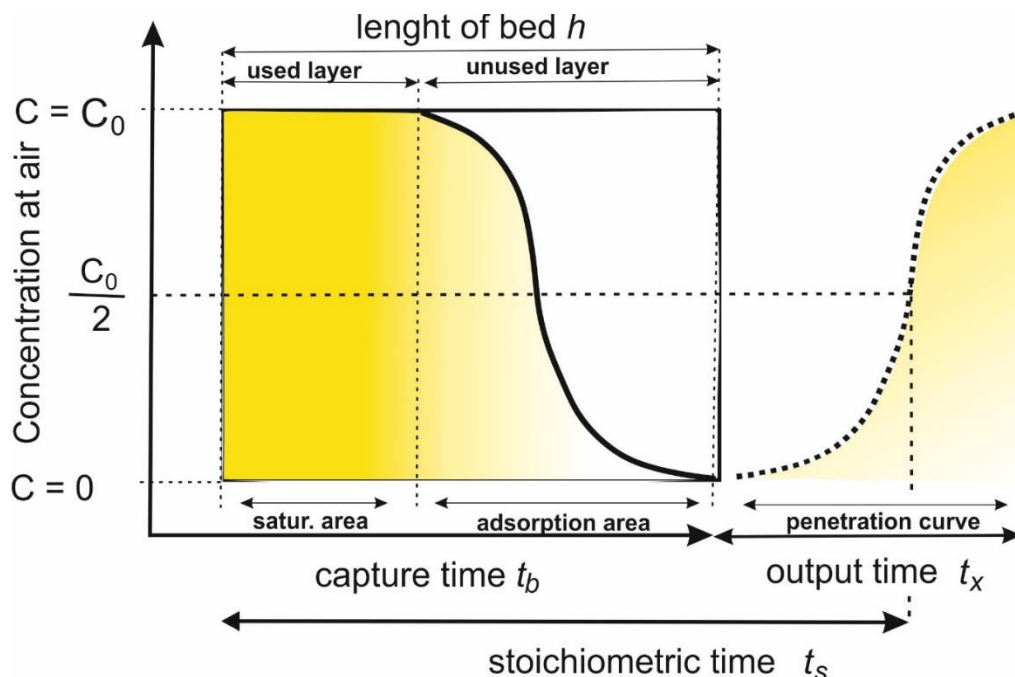
Pod pojmem kompozitní systém se v tomto článku rozumí textilní materiál tvořený sítí nanovláken, naplněný vhodným adsorbentem a uchycený na nosné netkané textilií.



Obr. 1 Schema nanokompozitní vrstvy. Větší bílá místa jsou částice adsorbentu, bílá síťovina jsou nanovlákna a tmavá místa je prázdná prostor (mezerovitost).

Tento systém je vystaven koncentraci chemické (testovací) látky, která proniká vlivem koncentračního spádu (mezi vnější koncentrací C_0 na lící straně a C_h na straně rubní) difúzí a případně vlivem konvektivního proudění čelní rychlostí v . V nanokompozitní vrstvě je adsorbentem zachycována, čímž je snižována původní koncentrace pronikající látky C_0

v prostoru nevyplněném sorbentem na koncentraci C_x , přičemž x vyjadřuje vzdálenost od čela nanokompozitu. Tloušťka celé vrstvy je pak $x = h$. Pronikání vrstvou lze sledovat pomocí časové změny koncentrace na rubní straně membrány, tedy v místě $x = h$. Jeho obrazem je tzv. průniková křivka změny koncentrace na čase (breakthrough curve), jak je uvedeno na obr. 2.



Obr. 2 Schema změny koncentrace pronikající látky v adsorpční vrstvě a záznam koncentrační vlny na výstupu z vrstvy. Stechiometrický čas je vztahován k symetrii přestupní zóny pro celkový záchyt odpovídající koncentraci $C_0/2$.

Průniková křivka je zrcadlovým obrazem zóny přestupu hmoty pohybující se adsorpční vrstvou (ložem), jak bylo experimentálně potvrzeno Woodem a Lodewyckxem [1,2]. V ideálním případě, jak vyplývá z Jonas-Wheelerovy rovnice, je křivka přestupu hmoty symetrická vzhledem ke stochiometrickému času. Tato rovnice, převedená do obecnějšího tvaru [3], vztahujícího se k různým místům ve vrstvě má tvar

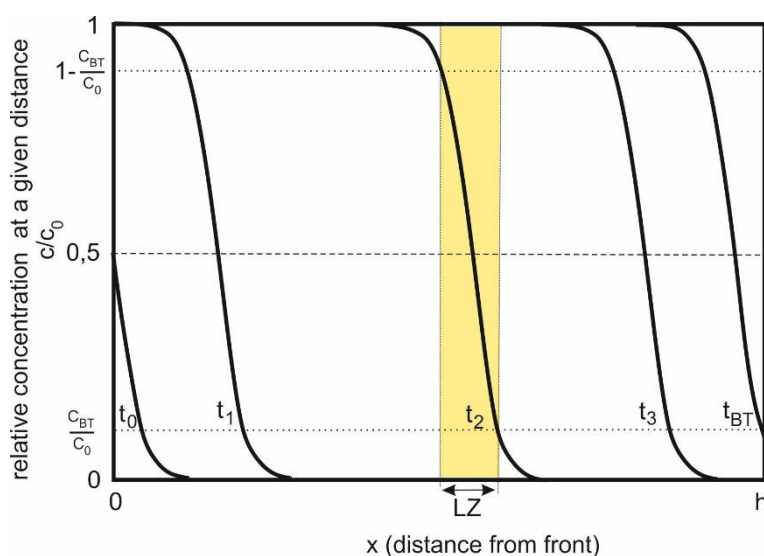
$$t = \frac{\rho_b q_0}{c_0} \left[\frac{x}{v} - \frac{1}{k_v} \ln \left(\frac{c_0 - c_x}{c_x} \right) \right] \quad (1)$$

kde

t - doba pronikání vrstvou; ρ_b - objemová hustota lože; q_0 - rovnovážná adsorpční kapacita při c_0 ; c_0 - koncentrace adsorbátu ve vstupním vzduchu, tj. při $x = 0$; x - osová vzdálenost v loži; v - rychlost plynu povrchem (čelní); k_v - souhrnný koeficient adsorpční rychlosti (s^{-1}) (zahrnuje koeficient přenosu hmoty k_a v tenké vrstvičce na povrchu částice i v částici k_0 včetně odchylek od konstantního toku; c_0 - koncentrace adsorbátu ve vstupním vzduchu, tj. při $x = 0$; c_x - průniková koncentrace, tj. při x .

Z ní je zřejmý časový postup koncentrační vlny (zóny) adsorpčním ložem, přičemž je zřejmé, že se zvýšením rychlosti proudění směsi se zachycovanou látkou v se musí zvýšit i hodnota koeficientu převodu hmoty k_v , aby zůstala zachována ochranná doba t_b . Nebo se musí zvětšit tloušťka vrstvy.

Stechiometrický čas t_s odpovídá situaci, kdy se koncentrace v loži se rovná polovině koncentrace vstupní, tzn. součtu doby plně využití vrstvy a doby, kdy probíhá adsorpce (tedy plně nevyužití vrstvy), která je tvořena symetrickým tvarem přestupní zóny. To je tedy v situaci, kdy pravý člen rovnice 1 bude mít nulovou hodnotu. A to nastane v případě, že při $x = h$ bude koncentrace $c_h = c_0/2$. Jak je zřejmé z obr. 2 a 3, při adsorpci postupuje rozhraní koncentrace v tzv. zóně, která v ideálním případě má symetrický tvar k stechiometrickému času t_s . Aby vrstva zachytila pronikající látku, musí mít minimálně délku této zóny.

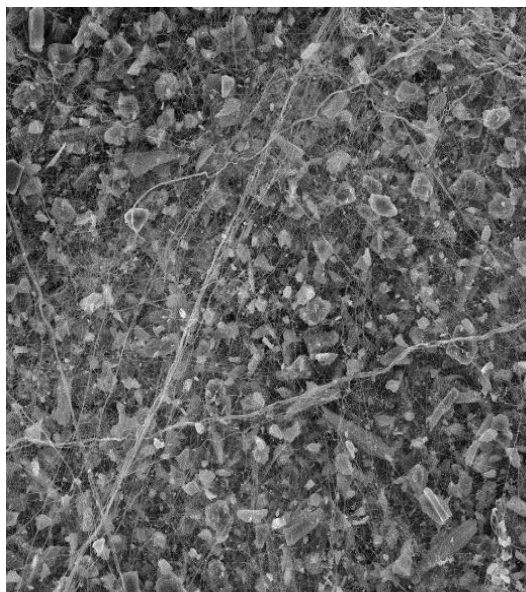


Obr. 3 Symetrie zón přestupu hmoty (relativní koncentrace) vrstvou tloušťky h v různých vzdálenostech x odpovídajících časům t_x . LZ je délka zóny, BT je průniková doba odpovídající přípustné (limitní) koncentraci.

Délku zóny, jak uvádí [2], lze stanovit dvěma způsoby, experimentálně z průnikové doby t nebo přímo z rovnice 1, kde t_x je průniková doba c (resp. c/c_0) a t_{1-x} odpovídá průniku koncentrace $c_0 - c$ resp. $(1 - c/c_0)$. V druhém případě $x = c/c_0$; $1-x = 1 - c/c_0$

$$LZ = 2h \frac{t_{1-x} - t_x}{t_{1-x} + t_x} \quad LZ = 2 \frac{v}{k_v} \ln \frac{1-x}{x} \quad (2)$$

Z druhého vztahu je vidět, že délka zóny se bude zvětšovat se zvýšením čelní rychlosti proudění vrstvou a se snížením koeficientu adsorpční rychlosti, a naopak se s opačnou změnou těchto veličin bude zmenšovat.



Obr. 3 Struktura kompozitního systému s adsorbentem a nanovlákný.

Uvedené vztahy operují s veličinami bez ohledu na porézní strukturu kompozitního systému, jak vyplývá z obr. 1 a v reálné podobě ukazuje obr. 4. V tomto případě vedle nanovláken a částic adsorbentu existuje nevyplněný prostor, který se označuje jako mezerovitost, neboli prázdný zlomek vrstvy (adsorpčního lože). Ten se zpravidla označuje jako ϵ a s jeho pomocí se pak vyjadřuje skutečný obsah aktivní složky (adsorbentu) a uvedená veličina je důležitá pro dynamiku celého systému. Nahrazuje se jí v rovnici 1 objemová hustota lože a současně specifikuje souhrnný koeficient přestupu hmoty k_v na pochody odehrávající se na adsorbentu, kdy tento koeficient je nahrazen koeficientem povrchového přenosu hmoty k_a , jak je tomu např. v odvození převodu hmoty při nevratné adsorpci uvedené v souhrnné publikaci E. L. Cusslera [3].

Rovnici 1 lze linearizovat na tvar 3, z něhož lze stanovit koeficient přestupu hmoty, jak toho využil Busmundrud [4] při hodnocení pronikání dimethyl methylfosfonátu a amylacetátu sorpčním ložem s aktivním uhlím. Vynesením logaritmu relativní koncentrace proti času představuje k_v směrnici přímky, což platí, jak potvrzuje Cussler [3] pro počáteční časy pronikání s nízkými koncentracemi.

$$\ln \frac{c_x}{c_0 - c_x} = \frac{k_v \cdot c_0}{\rho_b \cdot q_0} \cdot t - k_v \cdot \frac{h}{v} \quad (3)$$

Zavedeme-li veličinu prázdného prostoru (mezerovitost) ϵ , potom ρ_b bude odpovídat měrné hmotnosti adsorbentu ρ_{ads} podle vztahu

$$\rho_{ads} = \frac{\rho_b}{1 - \epsilon} \quad (4)$$

Rivin a Kendrick [5] modifikovali Jonas-Wheelerovu rovnici

$$t = \left[\frac{q_0}{c_0 \cdot Q} \right] \cdot \frac{\left[M - \rho_b \cdot Q \cdot \ln \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) \right]}{k \cdot \tau^a}$$

Q – objemový průtok; M – hmotnost adsorbentu; τ – bezrozměrný čas $\tau = t/\delta$, kde $\delta = \epsilon \cdot h/v$ je doba zdržení ve vrstvě; ϵ = prázdný objem lože (vrstvy); h – délka lože; a – empirické konstanta zakřivení, která kompenzuje axiální disperzi a křivolakost v loži, k – rychlostní konstanta prvního řádu, přičemž $k \cdot \tau^a = k_v$, jak je zřejmé např. z rovnice 1. Stechiometrický čas t_s , odpovídající $c = c_0/2$ má hodnotu

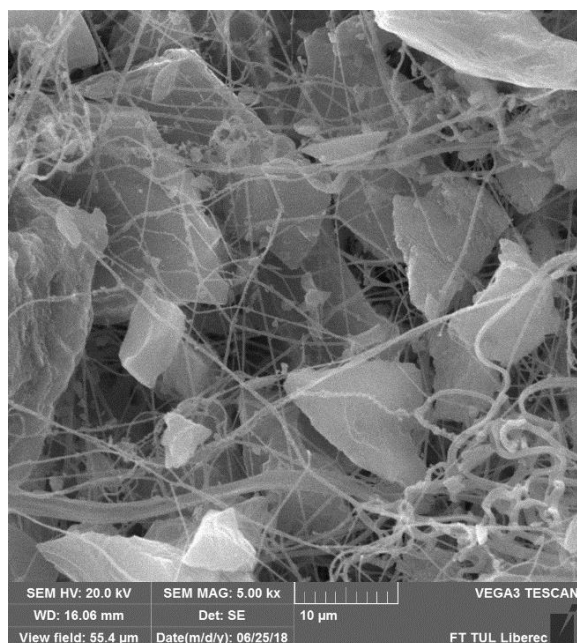
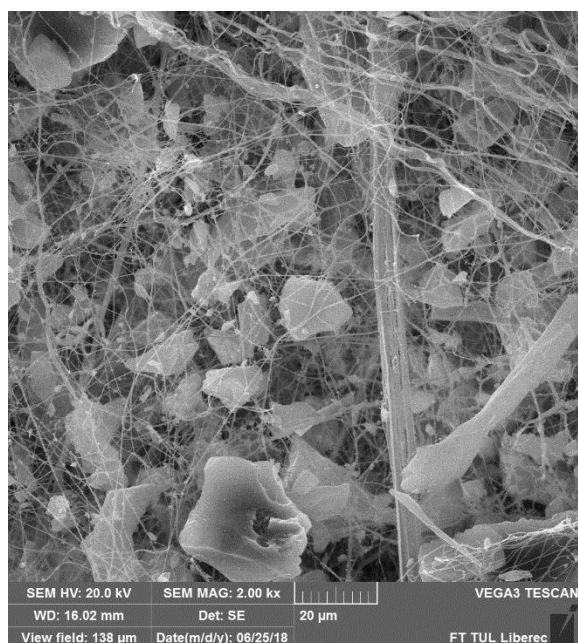
$$t_s = \frac{M \cdot q_0}{c_0 \cdot Q} \quad (5)$$

Na nanokompozit lze také pohlížet jako na permeační vrstvu, podobně jako na neprodyšný polymerní systém, který se řídí Fickovými zákony. I tady se objeví ustálený stav, z něhož lze stanovit tzv. efektivní koeficient difúze D_{eff} . Rozdíl je v tom, že v tomto případě je rozpustnost v polymeru nahrazena adsorpční kapacitou q_{ads} a difúze vrstvou je výsledkem konkurenčních toků hmoty konvekci a kolmo na ni k adsorpčním centrům. Koncentrační gradient (nebo tlakový spád) jsou hnací silou procesu v obou případech.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Testované materiály

Měření byla uskutečněna na vzorcích kompozitních materiálů s aktivním uhlím zachyceným v síťovině polyamidových nanovláken, laminovaných na bikomponentním netkaném rounu PE/PP (obr. 4). Vzorky jsou označeny jako KCB, přičemž číslo za označením vyjadřuje plošnou hustotu aktivního uhlí.



Obr. 4 SEM snímek vzorku KCB 12

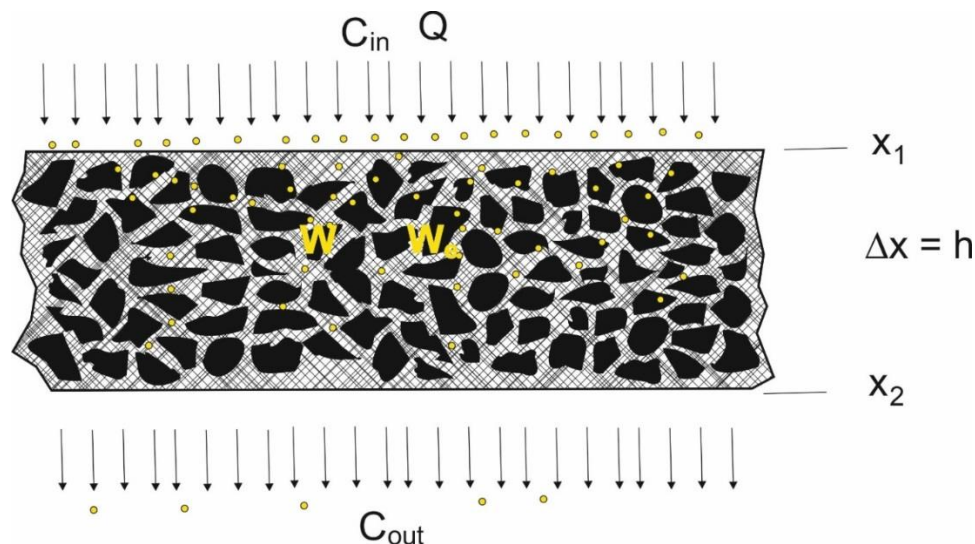
V tabulce 1 jsou uvedeny základní charakteristické vlastnosti použitých komponentů, vyjadřující jejich strukturální parametry, které jsou zásadní pro záchyt par nebezpečných látek adsorpcí naměřené v Centru nanotechnologií VŠB. Ke stanovení specifického povrchu všech vzorků byla použita metoda BET [7]. Distribuce mikropórů a jejich velikost byla stanovena metodou Horvath Kawazoe [8] z adsorpční větve izotermy. Distribuce a velikost mezo- a makropórů z adsorpční větve izotermy dle modelu de Boera [9].

Tabulka 1 Strukturální údaje kompozitu a aplikovaného aktivního uhlí

Složka	S [m^2g^{-1}]	V_{mono} [cm^3g^{-1}]	V_{MI} [cm^3g^{-1}]	V_{MAME} [cm^3g^{-1}]
KCB 12	157,7	35,6	0,066	0,114
KCB 15	311,2	71,5	0,116	0,266
KCB 27	342	78,6	0,148	0,231
AU	1141,9	262,3	0,511	0,842

S – velikost specifického povrchu dle BET; V_{mono} objem adsorbované monovrstvy; V_{MI} – objem mikropórů; V_{MAME} – celkový objem makro a mezopórů

Kompozity byly podrobeny působení par testovacích látek, jejichž koncentrace byla regulována pomocí překryvu fólií z lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE) o tloušťce 0,05 mm, nebo silikonového kaučuku (Q) o tloušťce 0,5 mm. Princip měření s odkazem na symboliku Jonas – Wheelerovy rovnice je na obr. 5.



Obr. 5 Schéma permeace sorpční vrstvou. W je hmotnost aktivního uhlí, W_0 je dynamická rovnovážná sorpce, Q je objemový průtok. Žluté body jsou molekuly testovací látky v porovnání s velikostí zrn aktivního uhlí.

Vzhledem k převrstvení kompozitu membránou z LLDPE nebo Q je permeace bez konvektivního proudění, tedy čistě difúzním procesem.

K testování byly použity následující chemické látky

1. BChL
 - sírový yperit bis-2(chlorethyl) sulfid (HD)
 - soman O-pinakolylmethylfluorofosfonát (GD)
2. Netoxické náhrady (simulanty)
 - dimethylmethylfosfonát (DMMP)
 - 1,6 – dichlorhexan (DCH)
 - jód (I)

2.2 Metody stanovení

1. Přímá indikace na indikátor
 - Permeace jódovými parami na jodoškrobový indikátor (Jodotest) [10]
 - Permeace yperitu na chloramidový indikátor s kongo-červení [11]
 - Permeace somanu založená na na Schönemannově peroxidické reakci [12]
2. Kvantitativní metoda
 - založená na chromatografické detekci (systém Carousel [13])
 - založená na indikaci pomocí piezokrystalu (metodika Sorptest) [14]

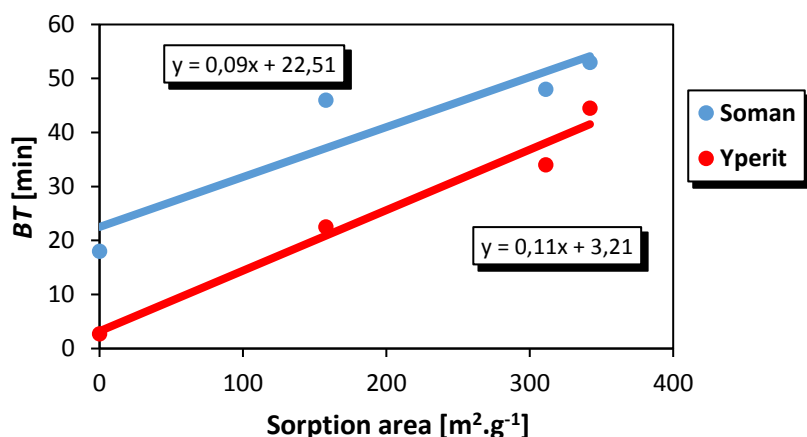
3. VÝSLEDKY

Základní hodnotou testování, která se vztahuje k ochranné účinnosti protichemických materiálů je hodnota rezistenční doby RD (známá také jako breakthrough time BT). Vyjadřuje čas, který uplyne od momentu kontaktu testovací látky s povrchem systému do okamžiku průniku přípustného množství této látky v podobě hustoty difúzního toku F v $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ nebo sumárního množství Q v $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Hodnota F se stanovuje především tzv. výstupní křivky pronikající koncentrace (viz obr. 2) naměření pomocí detektorů (chromatograficky nebo piezoelektricky).

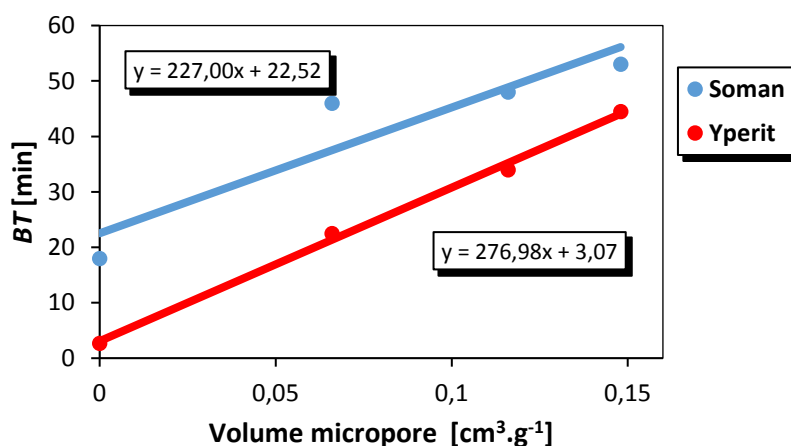
Tabulka 2 Hodnoty rezistenční doby yperitu a somanu u vrstveného systému stanovené z barevné změny indikátoru.

Sestava vrstveného systému	RD [min]	
	yperit	soman
S	2,7	18
S + 3xPP	5,8	23
S + PP + KCB 12 + PP	22,5	46
S + PP + KCB 15 + PP	34	48
S + PP + KCB 27 + PP	44,5	53
S+PP+KCB27+PP+KCB 27+PP	>180 <500	95
S+PP+KCB27+PP+KCB27+PP+KCB 27+PP	neměřeno	280

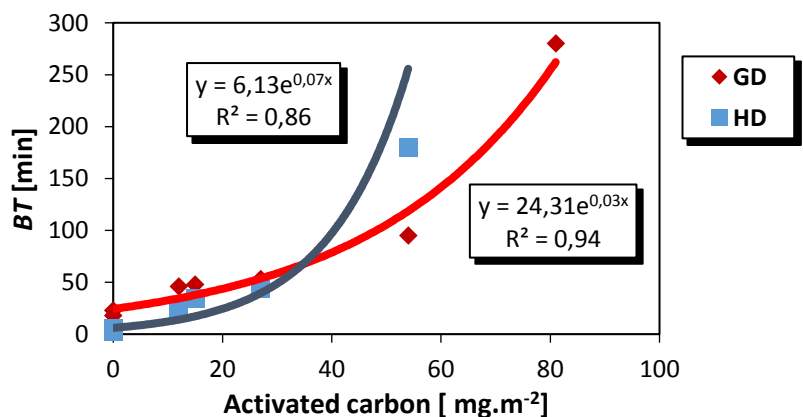
S – silikonová membrána 0,5 mm; PP – netkané rouno meltblown; KCB kompozit nanovláken s obsahem aktivního uhlí velikosti okolo 20 μm uchycené v nanovláčenné polyamidové síti tloušťky okolo 50 -100 nm, uzavřené mezi bikomponentní membránou PE/PP.



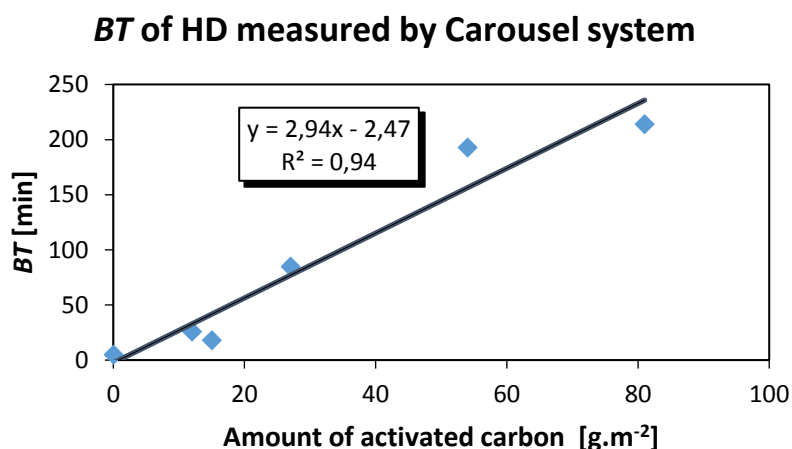
Obr. 6 Závislost rezistenční doby na velikosti adsorpční plochy inkorporovaného AU (údaje viz tab. 1 a 2)



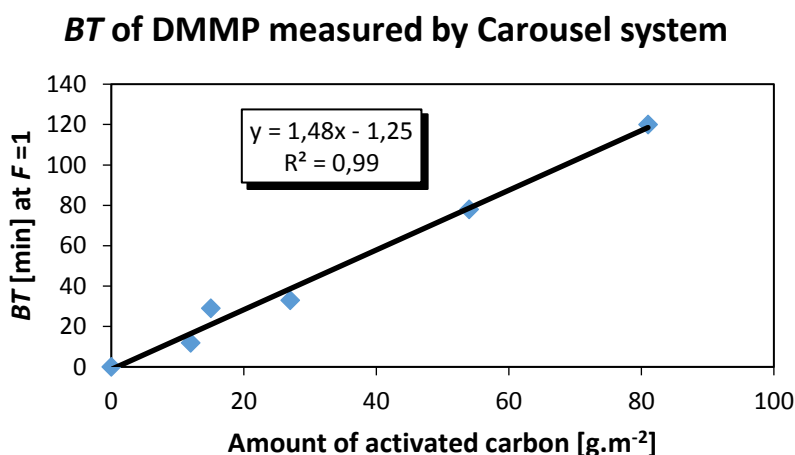
Obr. 7 Závislost rezistenční doby na objemu mikropórů inkorporovaného AU (údaje viz tab. 1 a 2)



Obr. 8 Závislost rezistenční doby plošné hustotě aktivního uhlí v kompozitu a vrstveném systému (údaje viz tab. 2)



Obr. 9 Závislost rezistenční doby yperitu plošné hustotě aktivního uhlí v kompozitu a vrstveném systému stanovené chromatografickou detekcí pro $F = 0,1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.



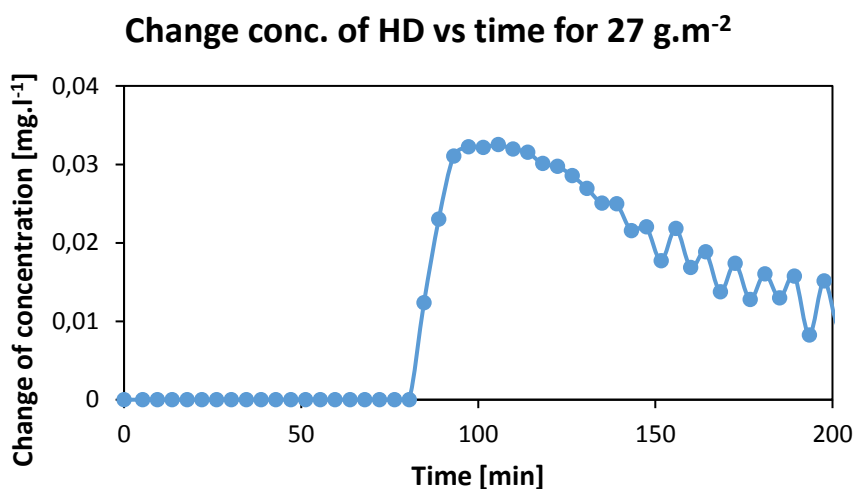
Obr. 10 Závislost rezistenční doby DMMP plošné hustotě aktivního uhlí v kompozitu a vrstveném systému stanovené chromatografickou detekcí pro $F = 1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabulka 3 Lineární závislosti na plošném přívazku AU v nanotextilii

Testovací látka	Získané údaje	Rovnice lineární závislost RD
Destilovaný yperit	Indikátor	$RD_Y = 3,14 \cdot m - 8,2$
dtto	Systém Carousel	$RD_Y = 2,94 \cdot m - 2,5$
Soman	Indikátor	$RD_{So} = 2,8 \cdot m + 4,9$
Páry jódu	Indikátor	$RD_J = 2,65 \cdot m + 6,65$
DMMP	Systém Carousel	$RD_{DMMP} = 2,94 \cdot m - 2,47$

4. DISKUSE

Z výsledků permeace je pozoruhodný rozdíl rezistenční doby obou BCHL v závislosti na plošné hustotě AU při měření na chemickou indikaci a linearitou pro yperit stanovenou pomocí tzv. výstupní křivky koncentrace z vrstvy (srovnej obr. 8 a 9). Oba způsoby mají společné pouze to, že s plošnou hustotou ochranná účinnost kompozitu stoupá. Je to způsobeno vyšším podílem aktivní sorpční plochy i objem mikropórů, jak je zřejmé z obrázků 6 a 7. Jak je vidět z obr. 11, změna koncentrace yperitu ve vrstvě kompozitu je velmi rychlá v počáteční fázi, avšak asymetrická v konečném ustavování dynamické rovnováhy. To lze přikládat postupnému ukládání yperitu ve více vrstvách mezopórů, jakož i v polyamidových nanovlákních.



Obr. 11 Změna koncentrace vystupujícího yperitu z kompozitu o plošné hustotě AU 27 g.m⁻². Bod zvratu je stechiometrickým bodem ukládání $t_s = 100$ min.

Pokud v daném případě využijeme vztahů (2) pro délku vlny LZ, pak tato představuje u tohoto typu kompozitu s yperitem (při rezistenční době 84 minut $1,73 \cdot 10^{-3}$ cm, tj. asi 1 desetinu celkové tloušťky kompozitu. Pokud z uvedené hodnoty odvozujeme z rychlostní části LZ hodnotu k_v , pak při dosazení za rychlost pronikání v rychlost difúze $v = 5 \cdot 10^{-2}$ cm.s⁻¹, získáme hodnotu rychlostní konstanty $k_v = 229$ s⁻¹, což je srovnatelné s údaji Busmundruda pro yperit sypanou vrstvou AU [7].

Tabulka 4 Základní údaje vztahující se k permeaci HD a DMMP vrstvou kompozitu (využity vztahy v příloze)

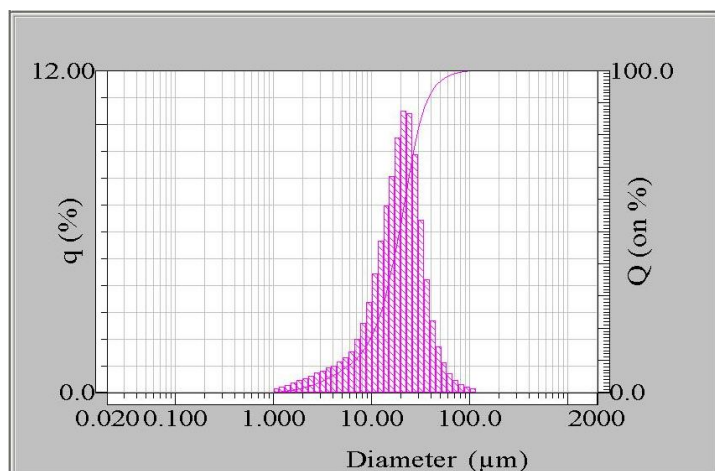
Vz.	M [g.m ⁻²]	S [cm ²]	h [cm]	V [cm ³]	V _{ads} [cm ³]	RD _b [min]	RD [min]
27 HD	27	4,9	0,0197	0,0965	0,0441	5	45 (84)
27 DMMP	27	4,9	0,0197	0,0965	0,0441	9	33

Veličina	M [g.m ⁻²]	
	27 DMMP	27 HD
S [cm ²]	4,9	4,9
h [cm]	0,0197	0,0197
V [cm ³]	0,0965	0,0965
m_{ads} [g]	0,0132	0,0132
V_{ads} [cm ³]	0,0441	0,0441
V_{pol} [cm ³]	0,00415	0,00415
V_{air} [cm ³]	0,0482	0,0482
ϵ	0,499	0,499
v_D [cm.s ⁻¹] pro $h = 0,0373$ cm, tj. s krycí textilií)	0,0000365	0,0000657 (7,4.10 ⁻⁶ pro RD 84 min)
Q [cm ³ .s ⁻¹]	0,0001788	0,000322
t_s [s]	3420	7200 (pro RD 84 min)
q_0 [g.cm ⁻³]	0,0000588	0,000101

V_{pol} – uvažujeme nanovláknenný polymer PA6 s hustotou 1,084 g.cm³, $m = 0,0177$ g (vz 4,9cm²), C_0 DMMP pod silikonem ca 1,27 mg.l⁻¹ = 1,27ug.ml⁻¹, C_0 HD pod silikonem ca 0,784mg.l⁻¹ = 7,84.10⁻⁷ g.cm⁻³

Z údajů v tabulce je zřejmé, že AU představuje asi 50 % zaplněnost prostoru kompozitu. Úměrně se bude snižovat zaplněnost se snižováním plošné hmotnosti. Srovnání DMMP je použito z důvodu obdobné lineární závislosti RD na množství AU.

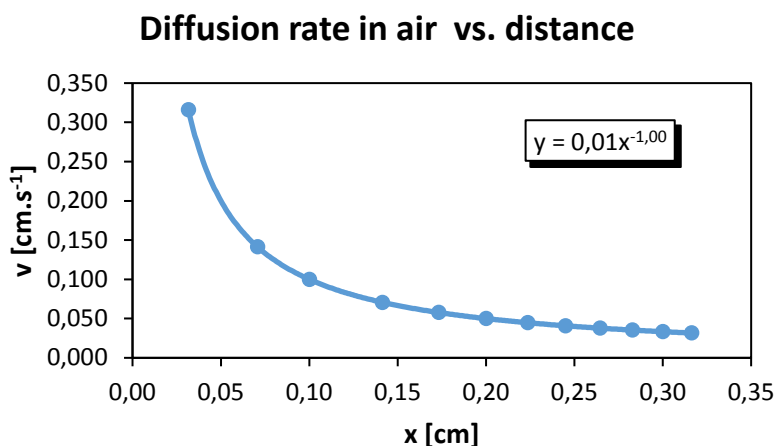
Z pohledu konstrukce kompozitní membrány, konkrétně potřebné vzdálenosti jednotlivých adsorpčních míst (zrn) od sebe tak, aby adsorpce byla řídicím (nejrychlejším) krokem celého procesu pronikání, lze uvažovat o dvou procesech probíhajících kolmo na sebe: Konvektivní proud par chemické látky a difúzní tok molekul této látky směrem k povrchu zrn.



Obr. 12 Zastoupení velikosti zrn adsorbentu Norit v kompozitním systému KCB 27.

Pokud se jedná použitý adsorbent Norit, velikost jeho zrn vyplývá z distribuční křivky na obr. 12. Největší zastoupení mají zrna o velikosti 20 μm . Vzdálenost mezi zrny byla stanovena s úvahy, která je prezentována v příloze v části D. Je založena na předpokladu, že volný prostor (vzduch) v kompozitu by bylo možno vyplnit obdobnými částicemi, jako adsorbent a o stejném počtu, přičemž průměr těchto hypotetických částic bude odpovídat vzdálenosti mezi pevnými částicemi. Samozřejmě se předpokládá idealizovaný stav, kdy částice mají kulový tvar. Pro objasnění funkce ochranného mechanismu to však postačuje. Z výpočtu, který využívá výsledků v tabulce 4, vyplývá, že zrno adsorbentu má průměrný objem $4,19 \text{ cm}^3$ a ve vzorku kompozitu KCB 27 o průměru 4,9 cm a tloušťce 0,0197 cm (viz tab. 4) je jich $1,05 \cdot 10^7$. Aby byly ve vzorku kompozitu vyplněna vzduchová mezera, je třeba stejný počet kulových částic (hypotetických) o průměru 21 μm ., což je stejná vzdálenost, jako je průměr zrna AU.

Pro představu, jaká je rychlost difúze, je na obr. 13 uvedena vypočtená závislost rychlosti difúze ve vzduchu na vzdálenosti. Z ní vyplývá, že rychlost je nepřímo úměrná vzdálenosti, takže čím blíže zdroji, tím je výrazně vyšší. Jestliže tedy v našem případě, kdy byly výsledky naměřeny při difúzním průtoku par vrstvou o tloušťce 0,0197 cm, by rychlost difúzního pronikání vrstvou byla cca $0,3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Avšak při vzdálenosti 10 μm (0,001 cm), kterou by molekula yperitu měla urazit mezi zrny, je tato rychlost 10 x vyšší. To znamená, že do nasycení bude yperit přednostně zachycován adsorbentem.



Obr. 13 změna rychlosti difúze se vzdáleností od zdroje.

5. ZÁVĚR

Novým, patentovaným technologickým postupem byla vyvinuta kompozitní textilie, založená na uchycení mikročástic aktivního uhlí v síťovině polyamidových nanovláken a uzavřená mezi bikomponentními netkanými textiliemi. Tato textilie byla testována na záchyt bojových chemických látek a jejich simulantů. Cílem bylo stanovení vlivu plošné hustoty adsorbentu na hodnotu ochranné účinnosti, definované tzv. rezistenční dobou neboli dobou odolnosti proti průniku těchto látek vrstvou kompozitu. I když testování vycházelo ze známých vztahů založených na stanovení průnikové doby vrstvou adsorbentu z aktivního uhlí (Jonas-Wheelerovy rovnice a jejich modifikací), byl vypracován vlastní postup hodnocení, vycházející z hustoty pokrytí a mezerovitosti a jejího vlivu na ochrannou účinnost. V tomto případě byl uplatněn vzájemný vztah difúzního toku k povrchu částic a konvektivní proudění mezerami mezi nimi. Z idealizovaného systému vyplynulo, že pokud vzdálenost mezi jednotlivými částicemi bude odpovídat vyšší rychlosti toku molekul chemické látky k nim než konvektivní proudění vrstvou, bude adsorpce řídicím procesem pronikání.

Testování na kompozitu KCB 27 s plošnou hustotou AU 27 g.m⁻² ukázalo, že i u velmi tenké vrstvy (0,0197 cm) lze dosáhnout téměř deseti délek kompletních rovnovážných koncentračních vln a současně se také ukázalo, že nízká mezerovitost umožňuje desetkrát vyšší rychlost difúze k částici, než odpovídá volné difúzi molekul ve vzduchu. Právě tato mezerovitost na úrovni průměrné velikosti částic AU (cca 20 μm) poskytuje informaci o možnosti navýšení obsahu AU, pokud je to technicky možné, až na dvojnásobek dosavadní plošné hustoty. To by určitě nezůstalo bez změny splývavosti textilie. K tomu je jistě vhodnější vrstvení kompozitu, i na úkor zvýšení tloušťky sorpční membrány, které vede k navýšení rezistenční doby, i když velikost adsorpční plochy zůstane asi stejná ve vztahu k jednotce hmotnosti (asi třetinové oproti sypanému AU), zvýší se však adsorpční kapacita a křivolakost pro průchod molekul vrstvou. Výsledky současně ukázaly, že je vyšší záchyt somanu než yperitu a také, že dimethyl methylfosfonát je vhodným simulantem pro oba druhy bojových chemických látek.

Literatura

1. Wood, G. O., and Moyer, E. S.: A review of the Wheeler equation and comparison of its applications to organic vapour respirator cartridge breakthrough data. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 50, 400-407 (1989)
2. Lodewyckx, P., and Verhoeven, L.: Using the modified Wheeler-Jonas equation to describe the adsorption of inorganic molecules: Chlorine. *Carbon*, 41(6), 1215-1219 (2003)
3. Cussler, E. L.: Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems. Second Edition. Cambridge University, (2005)
4. Busmundrud, O.: Vapour breakthrough in activated carbon beds. *Carbon*, 31(2), 279-286, (1993)
5. Rivin, D., Kendrick, C. E.: Adsorption properties of vapor protective fabric containing activated carbon. *Carbon*, 35(9), 1295-1305, (1997)
6. Lodgewyckx, P.: Adsorption of warfare chemical agents. Chapt. 10 in Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier Ltd., (2006)
7. Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319 (1938)
8. Horvath, G., Kawazoe, K. *J. Chem. Eng. Jap.*, 16(6), 470-475 (1983)
9. Lippens, B. C., de Boer, J. H. *J. Catal.*, 4, 319-323 (1965)
10. Stanovení odolnosti materiálů proti pronikání par jódu. Neakreditovaná metodika SÚJCHBO MZL 11A/95
11. OCHRANA TĚLA A DÝCHACÍCH ORGÁNŮ. Stanovení rezistenční doby ochranných materiálů proti kapkám yperitu ve statických podmínkách, SÚJCHBO MAZL-03/95 MIKROTEST
12. OCHRANA TĚLA A DÝCHACÍCH ORGÁNŮ. Stanovení ochranných vlastností materiálů proti kapkám a parám somanu a yperitu (Metodika PERMEATEST3) SÚJCHBO MAZL-36/10 - Permeatest3
13. OCHRANA TĚLA A DÝCHACÍCH ORGÁNŮ. Stanovení odolnosti fóliových materiálů proti pronikání organických rozpouštědel plynovou chromatografií SÚJCHBO MAZL-16/95 - Permeatest 2
14. Metodika Sorptest pro rychlé zjišťování odolnosti porézních bariérových materiálů adsorpčního typu a sypaných vrstev adsorbentů vůči dynamické a statické permeaci těkavých toxických látek. Ústav ochrany proti ZHN. Univerzita obrany. Vyškov 2017

Poděkování

Příspěvek byl zpracován v rámci řešení projektu VI20172020059 „Inteligentní textilie proti CBRN látkám“ Programu bezpečnostního výzkumu České republiky.

Příloha

A. Odhad volného prostoru v kompozitu

1. Objem vzorku

$$V = V_{ads} + V_{pol} + V_{air}$$

$$V = S \cdot h$$

V – objem vzorku [cm^3]

S – plocha vzorku [cm^2]; h – tloušťka vzorku [cm];

2. Objem adsorbentu

$$V_{ads} = \frac{m_{ads}}{\rho}$$

m_{ads} – hmotnost adsorbentu [g]; objemová hustota AU $\rho = 0,3 \text{ g.cm}^{-3}$ (stanoveno experimentálně);

$$m_{ads} = \frac{S \cdot M}{10000}$$

V_{ads} - [cm^3]; M – deklarované hmotnost [g.m^{-2}]; 10 000 - přepočet m^2 na cm^2

3. Objem nanovláken (polymeru)

$$V_{pol} = \frac{m - m_{ads}}{\rho_{pol}}$$

V_{pol} - [cm^3]; m – hmotnost vzorku o ploše S [g]; ρ_{pol} [g.cm^{-3}] (z údajů internetu podle druhu polymeru)

4. Volný objem (vzduch)

$$V_{air} = V - (V_{ads} + V_{pol})$$

V_{air} - [cm^3]

5. Mezerovitost (podíl vzduchu k celkovému objemu)

$$\epsilon = \frac{V_{air}}{V}$$

B. Odhad rychlosti difúze vzorkem

$$v_D = \frac{h_b}{RD_b \cdot 60}$$

RD_b – rezistenční doba vzorku bez adsorbentu (blank) [min]; h_b – tloušťka nanotextilie bez adsorbentu [cm]; v_D – [cm.s⁻¹];

C. Odhad rovnovážné adsorpce

Při pronikání vrstvou se zaznamenává časový průběh změny koncentrace, která v konečné fázi se musí rovnat koncentraci vstupní c_0 . Tato hodnota odpovídá nasycené tenzi par testovací látky při dané teplotě. Adsorpce postupuje vrstvou konstantní podobou rozhraní koncentrací (zónou), která se předpokládá jako symetrická. Za těchto okolností, když je dosaženo hodnoty $c_{0/2}$ to odpovídá tzv. stechiometrickému času t_s . Pro tento čas platí

$$t_s = \frac{m_{ads} \cdot q_0}{c_0 \cdot Q}$$

q_0 – rovnovážná adsorpce v adsorbentu [g.cm⁻³]; c_0 – vstupní (challenge) koncentrace [g.cm⁻³]; Q – objemový průtok difúze [cm³.s⁻¹]; t_s – stechiometrický čas [s]

Objemový průtok difúze se stanoví ze vztahu

$$Q = v_D \cdot S$$

$$q_0 = \frac{t_s \cdot c_0 \cdot Q}{m_{ads}}$$

D. Analýza problému vzdáleností zrn ve vrstvě

1. Základní symboly

- | | |
|---|------------------------------|
| • Celkový objem vrstvy | V [cm ³] |
| • Objem sorbentu | V_{ads} [cm ³] |
| • Objem polymeru | V_{pol} [cm ³] |
| • Objem prázdného prostoru (vzduchu) | V_{air} [cm ³] |
| • Průměrná velikost zrna z distribuční křivky | d_p [cm] |
| • Objem zrna | V_p [cm ³] |
| • Počet zrn v objemu V | n |
| • Odhad průměrné vzdálenosti mezi zrny | d_{dist} [cm] |

2.

3. Použité vztahy

- Objem zrna

$$V_p = \frac{1}{6} \pi d_p^3$$

- Počet zrn v objemu V

$$n = \frac{V_{ads}}{V_p}$$

- Průměrná vzdálenost mezer

$$d_{dist} = \sqrt[3]{\frac{V_{air} \cdot 6}{\pi \cdot n}}$$

Výpočet vychází z předpokladu, že počet prázdných (vzduchových) koulí je stejný, jako počet zrn AU