

بررسی سیستم نوین کاتالیستی برای حفاظت در برابر سلاح های شیمیایی

شهرام قنبری پاکدهی*

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت، مرکز تحقیقات شیمی و مهندسی شیمی
 (دریافت: ۸۹/۰۷/۲۰، پذیرش: ۸۹/۰۹/۲۱)

چکیده

ماسک های فیلتردار به عنوان تجهیزات متداول برای حفاظت از سیستم تنفسی در برابر سلاح های شیمیایی به کار می روند. به خاطر نفوذ بعضی از عوامل شیمیایی بسیار خطرناک از ماسک ها، ضروری است تا از سیستم هوای تنفسی محبوس استفاده شود. به عبارتی، بازدم انسان باید استفاده شود به طوری که نیازی به استفاده از هوای آلوده محیط نباشد. در این مقاله، سیستم جدیدی پیشنهاد و تست شد که با استفاده از این سیستم که شامل سه بخش عمده رطوبت گیر و دفع کننده بوی بد دهان، سیستم تولید اکسیژن (OGS) و حذف کننده CO_x بود، منجر به تولید 2.5 ml/min از اکسیژن از بازدم انسان گردید. مرحله کلیدی در این سیستم تبدیل CO_2 به CO و O_2 در OGS است. OGS بر اساس الکترولیز اکسید جامد مناسب (مانند YSZ) کار می کند که در دماهای بالا رسانای یون اکسیژن می شود. آزمایشات نشان داد که چنین سیستمی به طور پایدار 300 ml اکسیژن را حداقل برای ۲ ساعت تامین می کند.

کلیدواژه ها: دفاع شیمیایی، حفاظت تنفسی، بازدم انسان؛ OGS، تولید اکسیژن

Study on Novel Catalytic System against Chemical Weapons

Sh. Ghanbari Pakdehi

Department of Chemistry & Chemical Engineering, Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology

Abstract

Filter masks are conventional protective devices for human respiratory system against chemical weapons. Due to the diffusion of some ultra high risk chemical agents through the masks, it is necessary to use the enclosed air breathing system. In other words, human exhalation can be applied with no need to use the contaminated ambient air. In this work, a new system containing three parts (dehumidifier and odorants remover, oxygen generation system (OGS) and CO_x remover) is proposed and tested which led to the production of 2.5 ml/min of O_2 from human exhalation. The key step in the system is conversion of CO_2 to CO and O_2 in OGS. OGS works on the principle of proper solid oxide electrolysis (such as Yttria Stabilized Zirconia or YSZ) which acts as oxygen ion conductor at elevated temperatures. The experiments showed that such system is steadily able to produce 300 ml of O_2 for at least 2 hours.

Keywords: Chemical Defense, Respiratory Protection, Human Exhalation, OGS, O_2 Production

* Corresponding author E-mail: sh_ghanbari73@yahoo.com

۱. مقدمه

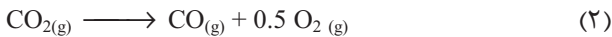
در حملات شیمیایی، یکی از بخش‌های آسیب‌پذیر بدن، سیستم تنفسی می‌باشد که ایجاد آسیب در آن سریعاً منجر به مرگ می‌شود. از این‌رو، حفاظت تنفسی در برابر سلاح‌های شیمیایی یکی از مهم‌ترین بخش‌های حفاظت فیزیکی در جنگ‌های شیمیایی است. برای این منظور معمولاً از ماسک‌های فیلتردار استفاده شده است. ماسک‌های فیلتردار از زمان جنگ جهانی اول تا به امروز پیشرفت‌های زیادی کرده و هر روز در حال پیشرفت است [۱]. در همه این نوع فیلترها، معمولاً از کربن یا جاذب‌های کربنی با سطح تماس زیاد استفاده شده است. اخیراً دیگر جاذب‌ها نظیر پلیمرهای سنتزی مختلف و زئولیت‌ها تست شده‌اند اما هیچ‌یک کارایی کربن را ندارند [۲]. به عبارتی هنوز هیچ‌یک از جاذب‌ها نسبت به کربن توانایی جذب سطحی بیشتری از عوامل شیمیایی فعال ندارند. با این حال، عوامل شیمیایی با جرم مولکولی پایین (مانند سیانید هیدروژن و کلرید سیانوزن) به مقدار ناچیزی توسط کربن فعال جذب می‌شوند [۳]. به منظور بالا بردن جذب سطحی، کربن با نمک‌های فلزی مس، کروم و نقره تلقیح می‌شود [۴، ۵]. همچنین، تلقیح با ترکیبات آلی نیز گزارش شده است که معمولی‌ترین ماده آلی تری‌اتیلن‌دی‌آمین (TEDA) می‌باشد [۶]. به علاوه انواع مختلفی از مواد با پایه فیبر کربنی که دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به کربن فعال گرانولی هستند گزارش شده است. استفاده از این نوع فیبرهای کربنی در فیلترها دارای مزایایی نظیر افت فشار، حجم و وزن کمتر می‌باشد [۷].

به طوری که اشاره شد با وجود آن که ماسک‌های فیلتردار توسعه یافته‌اند، ولی به خاطر ضعف در برابر نفوذ مقادیر ناچیز از عوامل شیمیایی بسیار خطرناک، ضروری است تا از سیستم تنفسی بسته مستقل از هوا استفاده شود. به عبارتی، در این سیستم‌ها که از بازدم انسان استفاده می‌شود نیازی به استفاده از هوای آلوده بیرون از سیستم نیست.

جزء اصلی در هوای بازدم دی‌اکسید کربن می‌باشد که در این سیستم‌ها تلاش می‌شود تا از تجزیه دی‌اکسید کربن، اکسیژن مورد نیاز تامین شود (معادله (۱)).



تجزیه دی‌اکسید کربن به کربن و اکسیژن بسیار دشوار است و نیاز به انرژی بالایی دارد. لذا استفاده از این روش به طور مستقیم امکان‌پذیر نیست. راه دیگر، تجزیه جزئی دی‌اکسید کربن و سپس جداسازی منوکسید کربن مطابق معادله (۲) می‌باشد.



معادله (۲) از نظر ترمودینامیکی، انرژی کمتری نسبت به معادله (۱) نیاز دارد و امکان‌پذیرتر است [۸]. در این تحقیق، ابتدا تولید اکسیژن از بازدم انسان به لحاظ مفهومی طراحی شده. سپس، فرآیند آن تشریح و عملکرد سیستم تولید اکسیژن (OGS) ارزیابی می‌گردد. البته در آینده شاید این نوع سیستم‌ها بتوانند در برابر هر نوع سلاح بیولوژیکی که بر سیستم تنفسی اثرگذار باشد نیز استفاده شوند از این سیستم می‌توان در پناهگاه‌ها نیز استفاده نمود.

۲. بخش تجربی

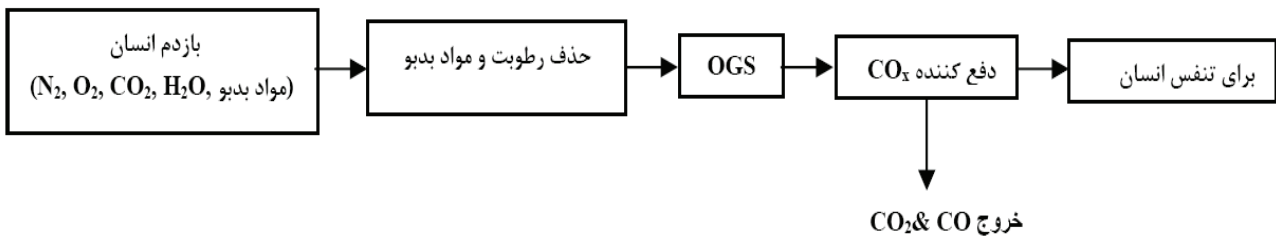
۲-۱. شمای تولید اکسیژن از بازدم انسان

بازدم انسان در نتیجه متابولیسم، بدن شامل گازهای اکسیژن، نیتروژن، دی‌اکسید کربن، بخار آب و بعضی از گازهای بدبو می‌باشد. بخار آب و گازهای بدبو توسط جاذب مناسب قابل جداسازی هستند. جریان بازدم خشک (عاری از بخار آب) و بدون بو از درون سیستم تولید اکسیژن (OGS) عبور داده می‌شوند. در سیستم OGS دی‌اکسید کربن به مونوکسید کربن و اکسیژن تبدیل می‌شود (رابطه (۲)). مونوکسید کربن و دی‌اکسید کربن واکنش نداده توسط غشاء یا غربال مولکولی جدا شده و هوای پاک به دست آمده برای تنفس به شش‌ها ارسال می‌شود (این توصیف در شکل (۱) دیده می‌شود). این سیستم در یک فضای محدود قابل جمع شدن[□] است. به این ترتیب این سیستم نیازی به هوای آلوده محیط ندارد.

۲-۲. توصیف فرآیند

ترکیب درصد متوسط بازدم خروجی انسان به قرار زیر است: N_2 ۷۹٪، O_2 ۱۶٪، CO_2 ۴٪، H_2O > ۱٪ و ترکیبات بدبو > ۰/۵٪ [۹]. بخار آب یا رطوبت و ترکیبات بدبو با یک جاذب حذف می‌شوند

1. Oxygen Generation System
2. Assemble



شکل ۱. نمایی از نمودار جریان تولید اکسیژن از بازدم انسان

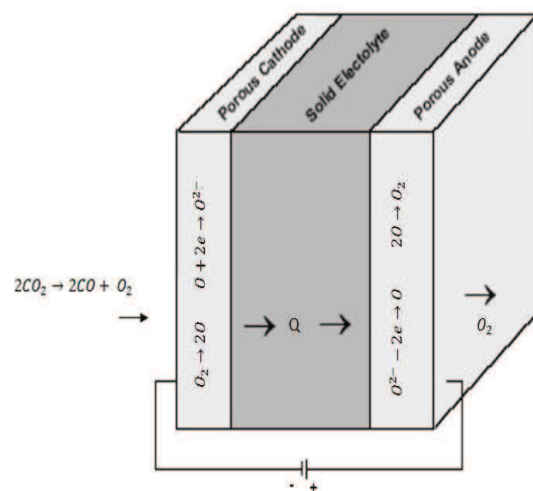
شعاع مولکولی CO_x (CO و CO_2) بیشتر از N_2 و O_2 است و به این دلیل مولکول‌های CO_x توسط غشاء یا غربال‌های مولکولی جدا شده و گاز ایجاد شده می‌تواند برای تنفس استفاده شود [۱۶]. بازدم و دم به ترتیب دارای فشاری مثبت و منفی هستند. بنابراین نیازی به پمپ نیست. به طوری که اشاره شد، تبدیل CO_2 به O_2 که در OGS رخ می‌دهد، قلب فرآیند محسوب می‌شود و عمده تحقیق بر روی OGS متمرکز می‌شود.

۲-۳. ساخت OGS و نحوه انجام تست‌ها

برای ساخت الکترولیت YSZ، محلول آبی اکسید ایتیریم به محلول آبی اکسید زیرکونیم (به عنوان الکترولیت پایه) اضافه و همراه با اندکی حرارت به مدت ۸ ساعت هم‌زده شد. سپس مخلوط حاصل در دمای $120^\circ C$ روی یک گرمکن حرارت داده شد تا آب موجود در مخلوط تبخیر شود. مخلوط حاصل در یک آون دمایی قابل برنامه‌ریزی تا $1600^\circ C$ با نرخ دمایی $10^\circ C/min$ گرم شد. مقادیر اکسید ایتیریم و اکسید زیرکونیم جامد اولیه طوری انتخاب شدند تا در نهایت، مقدار اکسید ایتیریم در مخلوط جامد نهایی، $3/5\%$ وزنی و مابقی اکسید زیرکونیم باشد. برای انجام راحت‌تر تست‌های عملیاتی، جامد نهایی در داخل استوانه‌ای به قطر ۳۵ میلی‌متر که یک طرف آن قابل بستن باشد، ریخته و پرس شد. به این ترتیب ضخامت الکترولیت YSZ حاصل به شکل قرص استوانه و در حدود ۵۰۰ میکرون بود.

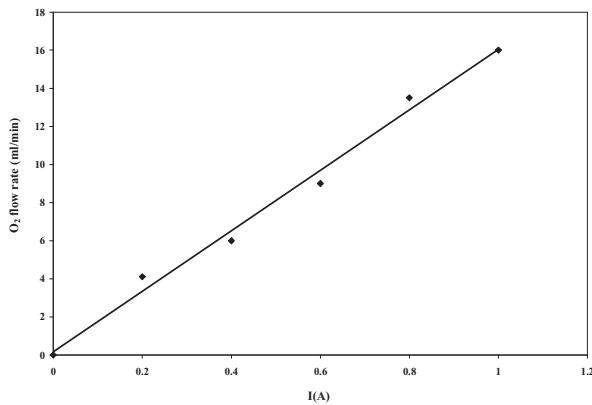
برای انجام تست‌های عملیاتی، قرص الکترولیت YSZ استوانه‌ای، درون لوله استوانه‌ای از جنس استیل با قطر ۳۵ میلی‌متر و به طول ۱۰ سانتی‌متر قرار داده شد. صفحه YSZ، بین دو الکتروود به شکل دایره (یکی آند و دیگری کاتد) قرار گرفت و پرس شد. کاتد و آند از جنس مس انتخاب و برای عبور گازها به شکل متخلخل و با سایز تخلخل متوسط در حدود ۲۰۰ میکرون ساخته شدند. ضخامت آند و کاتد یکسان و برابر

و در این راستا جاذب‌های مختلفی پیشنهاد شده‌اند که کربن فعال از همه مناسب‌تر است [۱۰]. گاز اکسیژن را از جریان بازدم خشک و بدون بو تولید می‌کند. محصول خروجی مخلوطی از اکسیژن و مونوکسید کربن و مقادیر ناچیزی از دی اکسید کربن است. OGS بر اساس الکترولیز اکسید جامد عمل می‌نماید. در ماه‌های بالا، الکترولیت‌های اکسیدهای جامد نظیر اکسید زیرکونیم فعال شده یا اکسید ایتیریم (YSZ)، رسانای اکسیژن یونی می‌باشند [۱۱]. ساختار اساسی سلول الکترولیزی در شکل (۲) نشان داده شده است. در کاتد، دی اکسید کربن تفکیک می‌شود تا مونوکسید کربن و اکسیژن تشکیل شوند. اتم اکسیژن با الکترون‌های ورودی از مدار خارجی واکنش می‌دهد تا یون اکسیژن تشکیل شود. یون اکسیژن از درون حفرات ساختار کریستالی الکترولیت به سمت آند هدایت می‌شود. در آند، یون اکسیژن الکترون‌ها را به طرف مدار خارجی آزاد می‌کند تا اتم اکسیژن تشکیل شود. دو اتم اکسیژن با هم‌دیگر ترکیب می‌شوند تا مولکول اکسیژن را در طرف آند سلول به وجود آورند [۱۴-۱۲].



شکل ۲. اساس عملکرد الکترولیزور اکسیدی جامد [۱۵]

۱۴۰ mA تست و مشاهده شد که تولید اکسیژن به طور پایدار برای حداقل ۲ ساعت ادامه داشت. حجم اکسیژن تولید شده در شرایط جوی ۳۰۰ ml بود.



شکل ۴. تولید اکسیژن از دی اکسیدکربن در OGS نسبت به جریان الکتریکی

۳-۲. امکان سنجی ساخت سیستم

ساخت رطوبت زدا و دفع کننده بوی بد آسان است. مثلاً می توان از جاذب هایی مانند کربن فعال استفاده نمود که دارای سطح تماس بسیار بالا می باشند (مثلاً بیش تر از $1500 \text{ m}^2/\text{g}$). مطالعه بیشتر در مورد کاهش دما، استفاده از مواد رساناتر و ارزان تر و نانو سایز نمودن ذرات YSZ ممکن است منجر به تولید اکسیژن به میزان بیش از 10 ml/min شود. جداکننده CO_x نیز قابل ساخت است. این امر توسط موادی نظیر زئولیت ها امکان پذیر است. نانو تکنولوژی در حوزه مواد (نانو مواد) باعث شده است تا بتوان CO و CO_2 را با کارایی بالا جدا نمود.

۴. نتیجه گیری

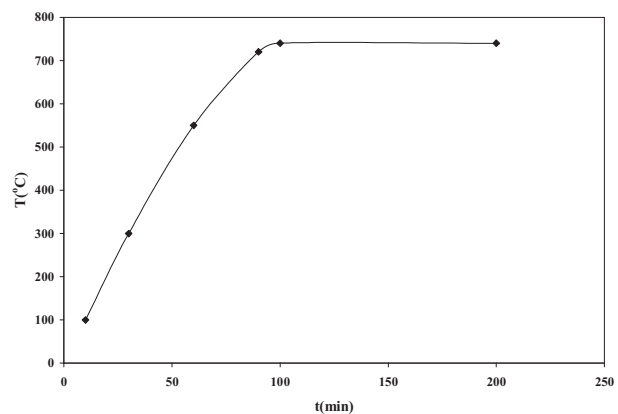
روش جدید مقابله در برابر سلاح های شیمیایی استفاده از بازدم انسان است که نیاز به هوای آلوده محیط ندارد که در این فرآیند، بازدم انسان مجدداً استفاده می شود. این سیستم شامل سه قسمت عمده است: رطوبت گیری و دفع بوی بد دهان، تولید اکسیژن (OGS) و جداکننده CO_x . قلب فرآیند تبدیل CO_2 به CO و O_2 در OGS است. OGS براساس الکترولیز اکسید جامد مناسب (مانند YSZ) کار می کند که در دماهای بالا رسانای یون اکسیژن است. سیستم در دما و جریان های مختلف تست و ارزیابی شد. نتایج نشان داد که هرچه میزان جریان الکتروسیسته

۱۰ میلی متر انتخاب شد. آند و کاتد به جریان برق متصل شده و شدت جریان حاصله توسط یک آمپر متر کنترل می شد. در ادامه به دوطرف لوله استوانه ای، دو لوله از جنس استیل متصل شد که یکی برای ورود دی اکسید کربن (به عنوان خوراک) و دیگری برای خروج محصول بود. غلظت دی اکسید کربن، اکسیژن و مونوکسید کربن توسط سنسورهای مربوطه اندازه گیری شدند. گاز دی اکسید کربن از سیلندر (با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت رهام گاز) تأمین شد. برای جلوگیری از اتلاف حرارتی، لوله حاوی الکترولیت و آندها به طور کامل عایق پیچی شدند.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. ارزیابی عملکرد OGS

به طوری که اشاره شد، در دماهای بالا، YSZ رسانای یون اکسیژن می شود. جریان الکتریکی اندک ممکن است باعث ایجاد نقاط داغ در الکترولیت YSZ شده و گرما در سرتاسر الکترولیت نفوذ کند. بنابراین، جریان اندک ممکن است دمای 700°C را ایجاد نماید. نفوذ حرارتی پدیده کندی است و مشاهده شد که OGS در ابتدا با نرخ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ گرم می شود و پس از ۱۰۰ دقیقه به دمای عملیاتی می رسد. سپس، دما در 700°C ثابت می ماند (شکل (۳)).



شکل ۳. پروفیل دمایی OGS در جریان ۱۴۰ mA

نرخ اکسیژن تولید شده متناسب با جریان الکتروسیسته است. طبق قانون فاراده، جریان الکتریکی، نیروی محرکه برای تولید اکسیژن می باشد (شکل (۴)). به طوری که مشاهده می شود نرخ $2/5 \text{ ml/min}$ از اکسیژن در 140 mA تولید می شود. سیستم در

- [6] Ro, S. G.; Lee, H. K. "Method and Apparatus for Manufacturing TEDA-Impregnated Active Carbon in Fluidized Bed Type Absorbing Tower by Generating TEDA Vapor by Means of Hot Air."; US Patent 5,792,720, 1998.
- [7] Mangun, C. L. "Design of Low Cost, Highly Adsorbent Activated Carbon Fibers for Air/Water Purification."; Ekos Materials Corp Savoy IL, Report ADA365167, 1999.
- [8] Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics."; McGraw Hill Publisher Company, 2004
- [9] Marshall, W. J. "Clinical Chemistry."; Mosby, 2000.
- [10] Carmen, M. Y.; Sherman, J. D. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology- Adsorption, Gas Separation."; John Wiley & Sons, 2003.
- [11] Isenberg, A. O.; Verstko, C. E. "Carbon Dioxide and Water Vapor High Temperature Electrolysis."; SAE Paper 891506, 19th Intersociety Conference on Environmental Systems, 1989, San Diego, Calif. USA.
- [12] Sridhar, K. R.; Vaniman, B. T. "Oxygen Production on Mars Using Solid Oxide Electrolysis."; Solid State Ionic 1997, 93, 321-328.
- [13] Sridhar, K. R.; Miller, S. A. "Solid Oxide Electrolysis for ISRU and Life Support."; J. Space Technol. 1994, 14, 339-346.
- [14] Sridhar, K. R.; Förstner, R. "Regenerative CO/ O2 Solid Oxide Fuel Cells for Mars Exploration."; AIAA 1998, 98-0650.
- [15] Sridhar, K. R.; Gottmann, M.; Baird, R. S. "Oxygen Generator System for the 2001 Mars Surveyor Mission."; 38th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, 2000, Reno, Nevada, USA.
- [16] Hagg, M. B.; Lie, J. A.; Lindbrathen, A. "Carbon Molecular Sieve Membranes: A Promising Alternative for Selected Industrial Applications."; Annals of the New York Academy of Sciences, 2003.

بیشتر باشد اکسیژن بیشتری تولید می‌شود. در آزمایش‌هایی که با امکانات موجود انجام شد دبی حجمی $2/5$ ml/min از اکسیژن با جریان 140 mA ایجاد شد. سیستم در 140 mA تست و مشاهده شد که اکسیژن تولید شده در طی 2 ساعت دارای حجم 300 ml بود. این اکسیژن انسان را به مدت 2 ساعت در برابر حمله‌های شیمیایی محافظت می‌کند. انتظار می‌رود که سیستم مذکور پس از توسعه بتواند به‌عنوان بخشی از برنامه حفاظت ملی در برابر حمله‌های شیمیایی استفاده شود.

۱۳. مراجع

- [1] Barker, M. E. "Gas Mask Development."; Chemical Warfare, 1926, 12, 11-15.
- [2] Lovell, W. S. "Self-Powered, Wearable Personal Air Purifier for Breathing and Body Protection."; US Patent 7,118,608, 2006.
- [3] Aharoni, C.; Barnir, Z. "Efficiency of Adsorbents for the Removal of Cyanogen Chloride."; Amer. Indust. Hygiene Association J. 1978, 39, 334 – 338.
- [4] Doughty, D. T.; Groose, J. E. "Chromium-Free Impregnated Activated Carbon for Adsorption of Toxic Gases and/or Vapors."; US Patent 5,154,625, 1991.
- [5] Doughty, D. T.; Groose, J. E. "Chromium-Free Impregnated Activated Carbon for Adsorption of Toxic Gases and/or Vapors."; US Patent 5,063,196, 1990.