

VEGYIFEGYVER MEGSEMMISÍTÉSI TECHNOLÓGIÁK

Absztrakt

A Vegyifegyver Tilalmi Egyezmény egyik alapvető rendelkezése a vegyifegyver készletek megsemmisítése. A megsemmisítés nem csak a tárolt vegyifegyverekre, de a korábbi időszakból származó (Európában az I. Világháború, Kínában és Japánban a II. Világháború idejéből) fellelt vegyifegyver készletekre is vonatkozik. Jelen közleményben áttekintjük a vegyifegyver megsemmisítésre kidolgozott eljárásokat, a mérgező harcanyag mentesítés során lejátszódó fizikai–kémiai folyamatokat.

The Chemical Weapons Convention obliges all States Parties to destroy any stockpiles of chemical weapons. Abandoned and old chemical weapons notably in Europe primarily from World War I, in China and Japan from World War II also have to be destroyed. The chemical weapons destruction technologies and the physical-chemical processes of the decontamination methods of the chemical agents will be presented in this study.

Kulcsszavak: *vegyifegyver, Vegyifegyver Tilalmi Egyezmény, vegyifegyver megsemmisítés*

Bevezetés

Az 1997. április 29-én életbe lépett Vegyifegyver Tilalmi Egyezmény (VTE) alapelve értelmében a részes államoknak tilos vegyifegyvert gyártani, tartani, alkalmazni, a meglévő készleteiket pedig meg kell semmisíteniük. VTE megfogalmazásában: „a vegyifegyver megsemmisítése olyan eljárást jelent, amellyel a vegyületeket alapvetően visszafordíthatatlan módon átalakítják olyan vegyületté, amely nem alkalmas vegyifegyver előállítására, továbbá amely visszafordíthatatlan módon lőszeret és alkatrészeit, mint ilyeneket használhatatlanná teszi.”

Az Egyezmény megsemmisítés szempontjából két kategóriába sorolja a vegyifegyvereket (vf):

1. Raktározott vegyifegyver készletek, melyek 2007. április 29-ig megsemmisítendőek (a határidő 2012 április 29-ig meghosszabbítható).
2. Régi, illetve elhagyott vf-ek, melyek mennyisége és típusa ismeretlen, s melyek 2007. április 27-ig megsemmisítésre kell, hogy kerüljenek, hacsak a Végrehajtó Tanács nem módosítja a megsemmisítés határidejére, vagy rendjére vonatkozó rendelkezéseket.

Régi vegyifegyverek az egyezmény szerint, azok

- melyeket 1925 előtt gyártottak,
- melyeket 1925-1946 között gyártottak, és olyan szinten tönkre mentek, hogy azokat nem lehet vegyifegyverként alkalmazni

Elhagyott vegyifegyverek azok

- melyeket, beleértve a régi fegyvereket is, egy részes állam 1925. január 1. után hagyott egy másik részes állam területén, az utóbbi beleegyezése nélkül.

VTE részletesen rendelkezik a megsemmisítési határidőkről és eljárási rendjéről. Az államoknak a raktározott vegyifegyverek esetében a szerződés hatályba lépését követően 2 évvel meg kell kezdeniük, és 10 évvel ez után be kell fejezniük a teljes készletük megsemmisítését. A részes államoknak bejelentett vegyifegyver készletüket 3 osztályba kell sorolniuk:

1. osztály: vegyifegyverek az 1. listában felsorolt mérgezőanyagokkal és azok alkatrészei,
2. osztály: egyéb vegyifegyverek, azok alkatrészei,
3. osztály: vegyi fegyvernek tervezett üres lőszer, eszközök.

A három osztály megsemmisítési időrendjét az alábbi táblázat mutatja:

1. táblázat: Vegyifegyver kategóriák megsemmisítésének időrendje

Kategóriák	Megsemmisítés megkezdése	Megsemmisítés befejezése
1. kategória	A részes államban a VTE hatályba lépését követő 2 éven belül	Az egyezmény hatályba lépését követő 10 éven belül
2. kategória	A részes államban a VTE hatályba lépését követő 1 éven belül	Az egyezmény hatályba lépését követő 5 éven belül
3. kategória	A részes államban a VTE hatályba lépését követő 1 éven belül	Az egyezmény hatályba lépését követő 5 éven belül

Az egyezmény az 1. kategóriájú vegyifegyverek esetében meghatározza a megsemmisítendő mennyiségeket is az idő függvényében. Erről látható összefoglaló a 2. táblázatban:

2. táblázat: 1. kategóriába tartozó vegyifegyverek megsemmisítési fázisai

Fázis	Megsemmisítendő mennyiség a teljes készletre vonatkozóan	Megsemmisítés határideje
1.	Legalább a készlet 1%-a	Az egyezmény hatályba lépését követő 3 éven belül
2.	Legalább a készlet 20%-a	Az egyezmény hatályba lépését követő 5 éven belül
3.	Legalább a készlet 45%-a	Az egyezmény hatályba lépését követő 7 éven belül
4.	A teljes 1. kategóriába tartozó vf készlet	Az egyezmény hatályba lépését követő 10 éven belül

A régi vegyifegyverek megsemmisítéséről a II. cikkely 5. paragrafusa rendelkezik. A régi fegyverek toxikus hulladékként kezelendők. Megsemmisítésének lépéseiről illetve a hulladékkezelés módjáról a részes állam köteles a Technikai Titkárságot értesíteni.

Az elhagyott vegyifegyverek átmeneti kategóriának tekinthető, melyet a raktározott készletekkel azonos módon kell megsemmisíteni, vagy a Végrehajtó Tanács egyetértésével, a régi fegyverekkel azonosan, mérgező hulladékként semmisítendő meg. [1]

Az I. Világháborúban használt vegyifegyverek – könnyfakasztók, hánytatók, vérmérgek és hólyaghúzóok – megsemmisítése a háború alatt és a két világháború között is nagy mennyiségben folyt. A II. Világháború alatt és után kifejlesztett G és V-ágensek (idegmérgek) megsemmisítését is 1950-es évek végéig ugyancsak ilyen eljárásokkal végezték. Leggyakrabban használt eljárások: gázok, pl. foszgén, légkörbe eresztése, a nyílt veremben történő elégetés, eltemetés, vagy tengerekben való elsüllyesztés voltak.

Az eltemetett, és a tengerekben elsüllyesztett vf-ről az egyezmény II. cikkelyében rendelkezik, mely szerint a részes állam belátására bízta az 1977. január 1. előtt saját területén eltemetett, illetve 1985. január 1. előtt elsüllyesztett vegyifegyverek feltárását illetve felszínre hozását. Ha azonban a részes állam elvégzi a feltárásokat, úgy az egyezmény értelmében köteles azokat megsemmisíteni.

A VTE tiltja az 1950-es évekig alkalmazott megsemmisítési eljárásokat. Helyettük olyan technológiákat preferál, melyek az emberi egészséget és a környezetet sem károsítják a megengedett határértékeken túl. Jelenleg az elégetés, a vegyi úton történő semlegesítés illetve a két eljárás kombinációját használják leggyakrabban.

Megsemmisítési eljárások

A megsemmisítési technológiák kidolgozásán túl számos problémát kellett a szakembereknek megoldaniuk:

- Elhagyott, régi lőszeres kiemelése, beazonosítása;
- Mérgező harcanyag tartalmú lőszeres szállítása a megsemmisítés helyszínére;
- Mérgező harcanyag kinyerése a lőszeresből.

A régi és elhagyott lőszeres nem biztonságosak, ezért kiemelésük és felületük megtisztítása után elsődleges feladatként meg kellett győződni arról, hogy a lőszer mérgező harcanyag tartalma nem szivárogo-e, és fel nem robbant lövedékekkel van-e dolgunk. Amennyiben a lőszerből mérgező harcanyag szivárgás történik, úgy megfelelő védőruha használata, a terület mentesítése szükséges, és zárt, speciálisan tervezett konténerben kell elszállítani, amely adszorbenst is tartalmaz az esetlegesen képződő mérgező gáz megkötésére.

Szállítás során környezetvédelmi, biztonsági intézkedések betartása szükséges, sok esetben az útvonal rendőri biztosításával egyetemben.

A lőszeres a dezaktiválási folyamatban részeire kell bontani, úgymint mérgező harcanyag, robbanófej, a mérgező harcanyaggal szennyeződött fémrészek és a külső csomagolás. A négyféle anyag és alkatrész innen négy különböző megsemmisítési folyamatba kerül.

Mérgező harcanyag eltávolítása:

A robbanószerkezetet tartalmazó lőszereseket egy robbanásbiztos helyiségbe szállítják, ahol csökkentett légnyomás és védőburkolattal ellátott falak biztosítják az esetlegesen bekövetkező robbanás káros hatásainak kivédését, a helyiség szellőző rendszere pedig hat szénágyas szűrőn keresztül, megtisztítva engedi ki a keletkezett gázt.

A szétszerelés automatizált gépsorral történik. A lőszeres falát átlukasztják és a mérgező harcanyagot csövön keresztül eltávolítják a lőszeresből.

Az eltávolítás során több probléma is adódhat:

- Az anyag gélesedett, vagy megszilárdult állapotban van;

- A gyújtószerkezet eltávolítását követően az anyag kifolyik vagy kihabzik, szennyezve a szétszerelő gépsort;

Az ágens kinyerésére a következő eljárások használatosak:

- *Vízbefecskendezés:*
A régi és elhagyott lőszer külső burka szennyezett, korrodált. Nagy nyomású vízszugárral a külső felület megtisztítható, automata gépsorral először a gyújtórészek, robbanótöltet eltávolítása történik, majd a mérgező harcanyagot fúvatják ki. Vízszugárral a fém alkatrészek is több részre vághatók, s ezek tisztítása kisebb nyomású vízszugárral elvégezhető.
- *Hidegtörés:*
Folyékony nitrogén használatával a lőszer külső burka lehűthető egészen a rideg állapotig. A törés kivitelezhető ütés vagy kisebb nyomás segítségével. Robottechnika használatával az emberi munka kiváltható, robotkarokkal helyezik folyékony nitrogénfürdőbe a lőszert, melyben nyomás alatt részekre törik. Az így szétszedett muníció részek különálló folyamatokban kerülnek megsemmisítésre.

A vegyifegyver megsemmisítésére kidolgozott technológiák a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry = A Tiszta és Alkalmazott Kémia Nemzetközi Egyesülete) által kiadott tanulmány [2] alapján két nagy csoportba sorolhatók (L. 3. táblázat):

3. táblázat: Vegyifegyverek megsemmisítési technológiái a IUPAC felosztása alapján

Magas hőmérsékleten végbemenő folyamatok	Alacsony hőmérsékleten végbemenő folyamatok
Égetés	Mustár hidrolízise
Plazma pirolízis	Mustár és idegmérgek hidrolízise vizes NaOH használatával
Olvasztott fém technológia	Mustár és idegmérgek reakciói aminokkal és más reagensekkel
Hidrogenolízis	Elektrokémiai oxidáció
Arzén-tartalmú vegyületek megsemmisítése	Szolvatált elektron technológia

I. Magas hőmérsékleten zajló megsemmisítési eljárások:

1. Égetés

Az égetési folyamat három fő lépésből áll:

- Mérgező harcanyagok, robbanótöltetek, fémrészek stb. elkülönítése az égetés előtt;
- Mérgező harcanyagok, gyújtó-robbanószerkezetek, csomagolás-szállítás során felhasznált anyagok elégetése és a lőszer fém részeinek, a mérgező harcanyag tárolók hőkezelése;
- A távozó gázok folyamatos monitorozása, analizálása, kezelése illetve a szilárd és folyékony hulladék szakszerű elhelyezése.

A vegyifegyverek dezaktiválási folyamatában négy különböző típusú anyag kerül megsemmisítésre: folyékony mérgező harcanyagok, a robbanóanyagok és rakéta hajtóanyagok, a fém részek és különböző típusú tároló és csomagoló anyagok.

Mérgező harcanyagok: leggyakrabban GB (szarin), VX és kénmustár.

Robbanóanyagok és rakéta hajtóanyagok: rakéták, aknák és tüzérségi lövedékekben található gyújtófejek, indító töltetek, szilárd rakéta hajtóanyagok stb.

Fém részek: tüzérségi löszerek, bombák és ömlesztett vegyi anyagokat tároló konténerek, melyek a mérgező anyaggal szennyeződtek.

Csomagolás: rakaszok, rongyok, csomagoló anyagok, fertőzött hulladékok, légtisztító berendezések elhasznált szénzsűrői stb.

Az anyagok különböző égetőkemencébe kerülnek: a mérgező harcanyagok a folyékony anyag égetőbe, a robbanóanyagok a dezaktiváló kemencébe, fémrészek az ártalmatlanító kemencébe, míg a csomagolás a rendszertől független égetőbe. (L1. ábra)

Mérgező harcanyag megsemmisítés

A löszerekből eltávolított mérgező harcanyagokat először egy gyűjtőtartályban tárolják, ahonnan a folyékony mérgező harcanyag égetőkemencébe kerülnek.

Az anyagok itt 1480 °C-on égnek el. A kemencében lévő fűvókafejek beporlasztják a folyékony mérgező harcanyagot a forró kemencébe, ahol összekeveredik az 1480 °C-os levegővel. Az anyag ezután az úgynevezett utóégetőbe kerül, ahol 1090 °C-on égetik tovább. A keletkező keverék gázt a környezetvédelmi tisztító rendszerben szűrik, mentesítik a még benne lévő mérgező harcanyag részecskéktől. A kemence alján az üvegszerűen megszilárdult sók válnak ki, amelyeket meghatározott időközönként, a rendszert leállítva eltávolítják az égető aljáról.

Ezzel a módszerrel a tabunt, szarint, Vx-et és kénmustárt semmisítik meg.

Robbanóanyagok megsemmisítése

Első lépésként ki kell lyukasztani a robbanóanyagok fém burkát, vagy egy kis darabot kivágni a fémházból az égetés előtt, mivel így inkább elégnék, mintsem felrobbannak. A feldarabolt részeket behelyezik egy ellenáramú rotációs égetőkemencébe. A szilárd részek fölfelé mozognak egy elektromosan fűtött futószalagon, szemben az áramló gázzal 540 °C-on 15 percig. A folyamat végén az amerikai katonai szabvány szerint 5X mentesített anyag keletkezik, amely megfelel a teljesen tiszta, szennyeződésmentes kategóriának. A szilárd végtermékbe a könnyen olvadó részek, mint alumínium és üvegszálak kerülnek. Ezek kereskedelmi forgalomba hozhatók. A keletkező gázok egy utóégetőbe áramlanak, ahol 1090 °C-on égnek még kb. 2 percig.

Fém részek mentesítése:

Egy égetőben 15 percen át 540 °C-on kezelik őket, hogy szennyeződésmentes fémet nyerjenek. Ezután egy hűtő rendszerbe kerülnek, ahol 30 perc alatt lassan hűlnek le, így minimálható a még felszabaduló gázok mennyisége. A keletkező gázokat egy utóégetőben 1090 °C-on égetik, a környezetvédelmi tisztító rendszerbe áramoltatásuk előtt.

A fémeket hulladék-lerakóba szállítják, vagy fémhulladékként a kereskedelemben értékesítik.

Környezetvédelmi tisztító rendszer:

A mentesítési folyamatokban képződött gázokat a hűtőtorony aljába vezetik, ott pedig lehűl a

vele ellentétesen áramló vizes alkáli lúg oldattól (általában NaOH oldat).

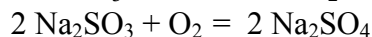
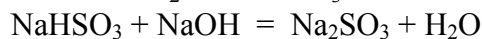
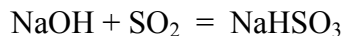
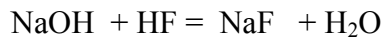
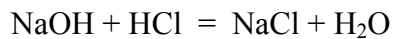
A gázban lévő savak a lúggal sót alkotva a torony alján maradnak, a gáz pedig a torony tetején át kiáramolva több, különböző Venturi-csőbe jut, itt a maradékszennyezők is eltávolításra kerülnek. A sóoldatot a vizes lúgoldat redukáló tartályba szivattyúzzák, a só kiválását plusz víz és NaOH hozzáadásával érik el, amely az elegyet pH 8-9 közötti értéken tartja.

Az égetési folyamat során lejátszódó reakciók az alábbiak:

Hő hatására szétesnek a vegyületek, majd oxidációs reakciók zajlanak az alábbiak szerint:

- Kénmustár: $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S} + 6,5 \text{ O}_2 = 4 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ HCl} + \text{ SO}_2$
- GB (szarin): $2 (\text{CH}_3)_2 \text{ CHO}(\text{CH}_3)\text{POF} + 13 \text{ O}_2 = \text{ P}_2\text{O}_5 + 8 \text{ CO}_2 + 9 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ HF}$
- VX : $2 \text{ C}_{11} \text{ H}_{26} \text{ NO}_2\text{PS} + 39,5 \text{ O}_2 = 22 \text{ CO}_2 + 26 \text{ H}_2\text{O} + \text{ P}_2\text{O}_5 + 2 \text{ SO}_2 + 2 \text{ NO}_2$

A környezetvédelmi tisztító rendszerben különböző savas gázok reagálnak NaOH-dal:



Az égetés igen hatékony eljárás, a szerves vegyi anyagok nagy részénél jól használható, kivéve az Arzén (As) tartalmú vegyületeket Pl. luizit, mivel a távozó gáz As tartalmú lesz. Az égetési eljárással az Amerikai Egyesült Államokban (Rocky Mountain Arsenal és Toole Army Ammunition Plant), Nagy-Britanniában, Kanadában, Németországban és Irakban semmisítették meg vegyifegyvereket és mérgező harcanyagokat.

2. Plazma pirolízis

A vegyifegyver részek egy elektromos ívfénnyel gerjesztett 15.000 °C-os plazmába kerülnek, egy speciális kiképzésű, ún. ívfény kemencében. Ezen a hőmérsékleten a mérgező harcanyagok azonnal elbomlanak, a fém részek pedig megolvadnak. A bomlástermék gázok a környezetvédelmi tisztító rendszerbe kerülnek, itt a gázban lebegő szennyezőket is megkötik. A plazma reaktorban a vegyifegyver minden részének meg kell semmisülnie: a mérgező harcanyagoknak, a robbanóanyagoknak, fém buroknak és a csomagoló anyagoknak egyaránt.

Egy tipikus plazma reaktor felépítését és működését szemlélteti a 2. ábra. Az ilyen típusú készüléket pl. a szennyvíz plazmaégetésére használják.

Ez egy nyitott tetejű készülék, amelynek a tetőnyílásába egy plazmaégó van behelyezve. A reaktorba a mérgező harcanyag és forró vízgőz azonos adagolórendszeren keresztül jut be. A vízgőz feladata a reakcióban keletkező szénvegyületek és korom átalakítása széndioxiddá.

A plazma plazmarúdön keresztül a reaktorba áramolva gyorsan lehűl, mivel:

- mellette levegőt fűvatnak a reaktorba,
- endoterm folyamatok zajlanak, amelyek a mérgező harcanyagok és más szerves anyagok bomlásakor játszódhatnak le, továbbá
 - vízgőz bomlása során,
 - CO₂ bomlásakor, ha a széndioxid a plazmaképző gáz,
 - NO_x képződésekor, ha N₂ van jelen a plazmaképző gázokban, vagy a befűvatott levegőben.

A keletkező gáz a környezetvédelmi tisztító rendszerbe kerül, ahol elemzik annak tartalmát. Amennyiben a megadott határértékek felett káros anyagokat nem tartalmaz, úgy elégetik, vagy üzemanyagként értékesítik. Ha káros anyag tartalma magasabb a megengedettnél, visszakerül a reaktorba, további tisztításra.

A lőszerrek megolvadt fém elemei másik reaktorba kerülnek, ott gázárammal tisztítják meg a szennyeződésektől, majd lecsapolják, és öntvényként hasznosítják.

A metódust a gyakorlatban Svájcban és Németországban próbálták ki veszélyes hulladék megsemmisítésénél.

3. Olvadt fém technológia

Ez a technológia nem égetésen alapul. 1425-1650 °C közötti hőmérsékletű, főleg Fe és Ni tartalmú olvadt fémfürdőbe vezetik a mérgező harcanyagokat. A szerves anyagok azonnal elbomlanak szervesetlen molekulákká: CO, H₂, HF, HCl keletkeznek.

Az eljáráshoz két reaktor szükséges, amelyek acélfalú, nyomásálló, tűzálló és nem korrodáló anyaggal bélelt tartályok. A rendszer energiáját és a megfelelő hőfokot egy elektromos indukciós tekercs biztosítja. A képződött gázok a reaktor felső részén távoznak el, a mentesítendő anyagok, az oxigén és a metán adalék az olvadék felszínére vagy a reaktor alján található fűvókákon keresztül jutnak a reaktorba. A fürdőbe automatikusan inert gáz is kerül, a gázok előírt áramlásának biztosítására.

A gyakorlatban, az USA-ban veszélyes hulladékok ártalmatlanításában használták az eljárást. Hátránya, hogy melléktermékként HCl gáz és elemi S is keletkezik, melyek felhasználása nem megoldott. A folyamatban képződött gáz, viszont CO-ban és H₂-ben gazdag, ezért gázturbinában alkalmazva áramot szolgáltathat ipari létesítmények működéséhez.

4. Hidrogenolízis

Az eljárás során 850 °C-ra melegített H₂-t és vízgőzt használnak a szerves vegyületek detoxikálására. A reakciótérben redukciós folyamatok mennek végbe, majd a képződő anyagoknak gázzal történő tisztítása következik.

A folyékony mérgező harcanyagot a reakciótérbe permetezik, vagy injektálják, ahol H₂, forró vízgőz, CO és CO₂ elegye található. Az anyagot 2-6 másodpercig tartják 850 °C-on. A kiáramló gázokat vízzel hűtve elnyeletik a vízben oldódó anyagokat, amelynek sósav tartalmát NaOH oldattal kötik meg. Az olaj elnyeletőben a szénhidrogéneket, míg mono-etanolaminnal a kénhidrogént és a széndioxidot kötik meg.

A gyakorlati tapasztalatok poliklórozott bifenil, 1,1,1,-trikloroetán (DDT) vonatkozásában vannak, amelyek azt mutatták, hogy fontos a H₂ és vízgőz megfelelő mennyisége a reakcióban, hogy elkerüljék a komoly mennyiségű C és poliaromás melléktermékek keletkezését. Az az optimális, ha végtermékként CO és CO₂ keletkezik.

5. Arzén (As) tartalmú vegyületek megsemmisítése

Elsősorban az I. Világháború alatt fejlesztették ki többségüket és használták is őket. Előnyük volt, hogy átdiffundáltak a klór és foszgén ellen kifejlesztett védőmaszkon, és garat ingerlő hatásuk miatt (Clark I és II), a katonáknak le kellett venniük a gázálcot. Másik előnyük a mustárnál alacsonyabb fagyáspontjuk volt (mustár-luizit elegy f.p. -24 °C - -42 °C), így hidegben is használhatóak voltak.

Legfontosabb As tartalmú mérgező harcanyagok:

- luizit (2-klór-vinil diklór-arzin)

- mustár-luizit elegy
- fenildiklór-arzin
- etildiklór-arzin
- metildiklór-arzin
- difenilklor-arzin (DA) - Clark I.
- difenilcián-arzin (DC)- Clark II.
- adamzit (10-klór-5, 10- dihidrofenarzin)

A **Luizit** hólyaghúzó anyagként és sejtmelegként is a legveszélyesebb szerves arzén-vegyület. Megsemmisítésére számos eljárást próbáltak ki laboratóriumi körülmények között:

1. **Kénnel** történő kezelése során 160-180 °C-on luizit és kén 1:3 arányú elegyét reagáltatják 30-40 percig. A végtermék egy ellenálló, kemény polimermassza, amely eltemethető megfelelő kialakítású hulladéktemetőben.

Hátrány: távol tartandók a földalatti talajvíz rétegektől, esetleges As tartalom kioldódás miatt.

2. **Etilénglikol-monometakrilát** észterrel történő reakciója során 60-90 °C-on polimerizátum keletkezik, amely eltemethető. Hátránya: víztartalmú rétegekkel érintkeznie nem szabad.

3. **Klórozás** Cl₂ gázzal 110-130 °C-on reagáltatva AsCl₃ és klórozott szénhidrogének elegye keletkezik. Hátránya: az átalakulás nem teljes, továbbá a klórozott szénhidrogének is toxikusak.

4. **Alkáli lúgok** vizes oldatával történő hidrolízise egy órán keresztül 103-110 °C-on. Ezt egy elektrolízis követi, mely végtermékeként fém arzén keletkezik.

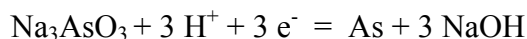
5. **Alkoholízis**: nátrium-alkoxid alkoholos oldatával reagálva 50-80 °C hőmérsékleten 2-3 órán át acetilén, NaCl és trialkil-arzenit keletkezik. Nem megfelelő eljárás, mivel a trialkil arzenit toxikus és tűzveszélyes.

6. **Magas hőmérsékletű oxidációs folyamat**: 600 °C-on égő gázban arzén-oxidok keletkeznek, de valószínűsíthető, hogy melléktermékként toxikus dioxinok is létrejönnek.

7. **Hidrogenilízis**: 800-1000 °C közötti hőmérsékleten H₂ és N₂ elegyével reagálva H₂, HCl és toxikus AsH₃ keletkezik.

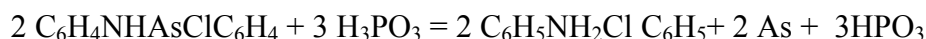
8. **Ammóniával** 1000-1100 °C között történő redukció során elemi As keletkezik. A reakció hátránya: nagy mennyiségű NH₃ gáz képződik.

Nagyobb méretekben is alkalmazott technológia a forró NaOH oldattal történő reagáltatás, melyet elektrolízis követ. A lejátszódó reakciók:



Adamzit

Megsemmisítésekor foszforossavval redukálható, fémes As és foszfin keletkezik



A foszfin a redukáló ágens, mely a foszforossavból képződik az alábbi folyamatokban:



A reakció irreverzibilis, a végtermék nagy tisztaságú fémes As, amely por alakban nyerhető

ki, és elkülönítve tárolandó.

Japán kutatók egy másik eljárást dolgoztak ki As tartalmú vegyületek megsemmisítésére. Mint ismeretes a japán hadsereg nagy mennyiségben állított elő As tartalmú vegyifegyvereket és jelentős számú, kb 700.000 db lőszer hagyott Kína területén az I. Világháborút követően. Japán és Kína között megállapodás született arról, hogy Japán segítséget nyújt a kínai területen hagyott vf-inek feltárásában és semlegesítésében a teljes készlet erejéig, 2007-ig.

Az technológiát difenilarzinsavon (DPAA) kísérlezték ki, amely difenilcián-arzin (DC) és difenilklor-arzin (DA) vízzel történő hidrolízise során második lépésben keletkezik. Első lépésként bisz-difenilarzin-oxid (BDPAO) keletkezik, majd tovább alakul difenilarzinsavvá. Ez utóbbi reakció igen lassú.

A technológia alapja az anyagnak égetőkemencében való elégetése. Ebbe az égetőbe kerül a szennyezett talajvíz és iszap is, illetve a szennyezett talajból kivont As tartalmú oldat.

A kemencében NaHS·nH₂O hozzáadásával As₂S₃ keletkezik. Az As₂S₃-ot kivonva az üledékhez CaCO₃-ot adnak és CaSO₄ (gipsz) keletkezik.[3]

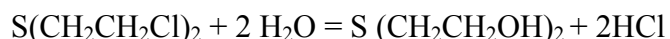
Az arzén vegyületek kezelésénél figyelembe kell venni, hogy az As önmagában is toxikus, ezért erre a célra kialakított konténerekben kell tárolni.

II. Alacsony hőmérsékleten végbemenő megsemmisítési eljárások

1. Kénmustár hidrolízissel történő megsemmisítése

Amerikai kísérletekben a mustárt biodegradálást követő forró vizes hidrolízissel alakították át nem mérgező vegyületekké.

A kénmustár ártalmatlanítási folyamata a 3. ábrán látható. A hidrolízis során az alábbi reakció megy végbe:



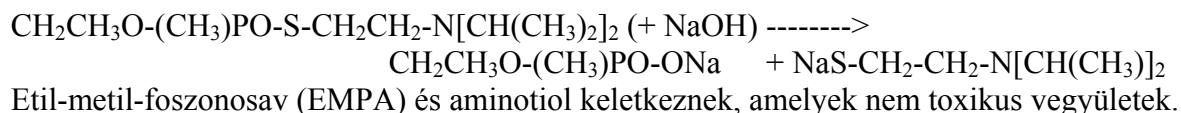
A C-Cl kötés adja a vegyület toxicitását, s ez könnyen bomlik forró víz hatására. A végtermék tiodiglikol, amely nem mérgező. Mivel a reakció reverzibilis, NaOH-ot adagolnak a következő lépésben a mustár visszaalakulása ellen. A HCl illékony, ezért további ártalmatlanításra szorul, szénzsűrőkön vezetik keresztül.

2. Kénmustár és idegmérgek hidrolízise NaOH-dal

A GB, VX és a kénmustár is viszonylag enyhe körülmények között semlegesíthető NaOH-dal alacsony toxicitású anyaggá.

A kénmustár vizes lúggal történő hidrolízise hasonló a vizeshez, azzal a különbséggel, hogy itt egy kis mennyiségű éter is keletkezik, ezek azonban a biodegradálási eljárással szemben ellenállóbbak, ezért más kezelést igényelnek a hulladékká válás előtt.

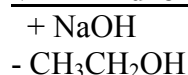
A VX esetében első lépésként el kell távolítani az ágenszt a lőszerből, átfolyatva a tároló edénybe, ahonnan lassan bele kell eresztetni erős keveréssel a forró NaOH oldatba. A VX esetében 20 %-os NaOH oldattal 90 °C-on 6 óra hosszat kell reagáltatni, hogy a teljes toxikus anyag mennyiség lebomoljon. A reakcióban a P-S kötés hasad fel, ez adja a vegyület toxicitását.



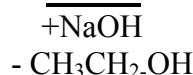
Kis mennyiségben a VX-ben létezik olyan módosulat, amelyben két P-S kötés található. (VX-bisz). Ez a vegyület vízzel nagyon mérgező EA-2192 mellékterméket ad, és ez ráadásul a további vizes hidrolízissel szemben is ellenálló.

A NaOH-dal történő reakció során az EA-2192 aminotióllá és metilfoszfonsavvá hidrolizálódik, s ezek a vegyületek már csak kis toxicitásúak.

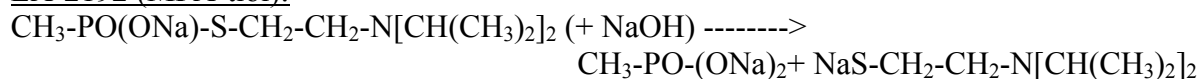
VX ->hidrolízis



EMPA



EA-2192 (MPA-tiol):

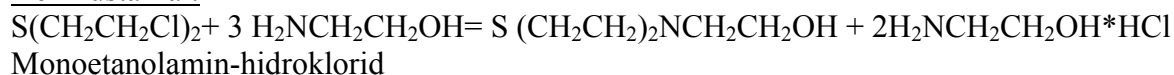


Magasabb hőmérsékleten (75-90°C) a VX és az EA-2192 gyorsan átalakul nem toxikus termékekké.

3. Kénmustár és idegmérgek semlegesítése aminokkal és más reagensekkel

Monoetanolaminnal reagáltatják a kénmustárt, illetve a GB-t (szarint), GD-t (szománt) 100 °C-on egy órán át, atmoszférikus nyomáson. A képződött termékeket a második lépésben tovább kell semlegesíteni: el kell égetni, vagy bitumenizálni.

Kénmustárnál:



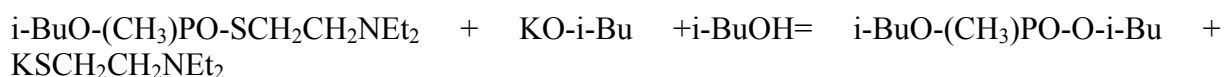
Az elegy elégethető, vagy Ca(OH)₂-dal és bitumennel reagáltatva, oldhatatlan Ca-só képződik a bitumenes reakcióelegyben.

GB monoetanolaminnal történő reakciójában 100 °C-on, atmoszférikus nyomáson izopropil-metilfoszforosav, 2-aminoetil-izopropil-metilfoszfonát keletkezik.



A második lépésben a keletkező elegyet elégetik vagy 200 °C-on, csökkentett nyomáson Ca(OH)₂-dal és bitumennel reagáltatva oldhatatlan Ca-metilfoszfonát és más sók keletkeznek, amelyeket bitumenbe ágyaznak, valamint etanolamin és izopropilalkohol képződik.

VR (oroszvX) az eljárás során egy ún RD-4 dekontamináló oldattal semlegesítik, amely izobutanolban és N-metilpirolidinonban oldott kálium-izobutilátot tartalmaz. 90-95 °C-on, atmoszférikus nyomáson reagáltatva a P-S kötés felszakad, diizobutil-metilfoszfonát keletkezik.



Következő lépésben elégethető az elegy vagy bitumennel reagáltatható (Ca(OH)_2 nélkül). 130-180 °C-on, csökkentett nyomáson kálium-metilfoszfonát mellett, más sók is keletkeznek, amelyeket bitumenbe ágyaznak, illetve melléktermékként izobutanol és N-metilpirolidinon is felszabadul.

Az első lépésben a nukleofil reagenssel történő semlegesítés eredményeképpen $\text{LD}_{50} > 0,5$ mg/kg toxicitású, ún. harmadik veszélyességi osztályba tartozó elegy képződik.

A 2. részfolyamatban keletkező bitumen-sók $\text{LD}_{50} > 1,5$ mg/kg mérgezőanyag tartalmú, negyedik veszélyességi osztályba tartoznak.[4]

4. Elektrokémiai oxidáció

Ez az eljárás SILVER II. folyamat néven ismert. Két, egyenként 180 kW teljesítményű elektrokémiai cella van párhuzamosan kötve. Az anódfolyadék 8 M salétromsav és 0,5 M ezüst-nitrát vizes oldata, amelyhez 0,02-0,03 M ágens oldatot elegyítenek. A katódfolyadék 4 M salétromsav vizes oldata. Áram hatására Ag^+ ionok oxidálódnak az anódon erősen reaktív Ag^{2+} -t létrehozva.

Ezek az ionok AgNO_3^+ formájában vannak jelen az oldatban, amely az ionoktól barna színű. Szerves anyag jelenlétében a jellegzetes szín eltűnik, mivel az anyagokból felszabaduló reaktív OH^- gyökök visszaredukálják az Ag^{2+} ionokat Ag^+ ionokká, amelyek visszavándorolnak az anódhoz. Itt újra oxidálódnak. Az Ag^+ ionok elektron hordozóként működnek a reakcióban, míg el nem használódnak teljes mértékben. Ha szerves klórvegyület van jelen az oldatban, úgy az ezüsttel oldhatatlan AgCl csapadékot ad és az kiválik.(pl. kénmustár esetében)

A katódon az oldatban mozgó oxónium ionok hatására a salétromsavból salétromossav keletkezik.

A salétromsav részben NO-ra és H_2O -ra bomlik. A NO pedig O_2 jelenlétében NO_2 -vé alakul. A mellette lévő cellában a keletkezett anyagok redukciója történik, a salétromossav salétromsavvá alakul vissza, illetve a szerves anyagokból képződött savak közömbösítődnek, a hidratált anionok Na^+ sók képeznek.

Anódon zajló reakció: $2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^{2+} + 2\text{e}^-$

Katódon zajló reakció: $\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Teljes reakció: $2\text{Ag}^+ + \text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ag}^{2+} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

A módszert Porton Downban (Nagy-Britannia) használták egy kísérleti üzemben.

5. Szolvatált elektron technológia (SET)

A folyamat alkalmazható a mérgező harcanyagok, robbanóanyagok, fém alkatrészek és a csomagolás megsemmisítésére is egyaránt. Az erősen redukáló hatású SET oldat vízmentes folyékony ammóniát és fém nátriumot tartalmaz, amely intenzív kék színű a szolvatált elektronok miatt. A szín elhalványulása indikátorként jelzi a mérgező harcanyag és a vf egyéb anyagainak megsemmisítési folyamatát.

A mérgező harcanyag a SET oldatba áramlik, a 19-23 °C-on és 8-12 Bar nyomáson lezajló folyamat exoterm. A felszabaduló NH_3 gázt összegyűjtik, analizálják, majd a gáztisztító rendszerben kerül ártalmatlanításra. A reakció maradékot (iszap) vízzel kezelik a fölös mennyiségű Na megkötésére. Az így nyert szuszpenziót centrifugálással bontják szilárd és folyadék fázisra.

A szilárd fázist vízzel, míg a folyadékot nátrium-perszulfáttal kezelik.

Mustárral történő reakcióban C-Cl és C-S kötést hasítja a szolvatált elektron, majd NaCl és Na₂S keletkezik.

GB reakciójában a P-F kötés hasad fel a szolvatált e⁻ hatására, míg a VX-nél a P-S és C-S kötéseket bontja.

A felsorolt technológiák közül elsősorban az elégetést alkalmazták az államok vegyifegyverek megsemmisítésénél közel 80%-ban, a fennmaradó rész számottevő hányadát a lúgos illetve vizes hidrolízisen alapuló neutralizációs reakciók adták. A felsorolt eljárások a teljesség kedvéért kerültek bemutatásra, egy kis hányadukat veszélyes hulladékok ártalmatlanítási folyamataiban alkalmazták, míg a többi eljárás nem hagyta el a kísérleti laboratóriumot.

Összegzés

Az OPCW (Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons = A Vegyifegyverek Leszerelését Ellenőrző Szervezet) és általa a Vegyifegyver Tilalmi Egyezmény hatékonyságát az elmúlt 10 év eredményei határozzák meg. Az OPCW a honlapján az alábbi táblázatos összefoglalót jelentette meg a 10 éves jubileum alkalmából.[5]

4. Táblázat: OPCW megsemmisítési adatok 2007. május.

Vegyifegyverek/ vegyi üzemek státusza	Mérgező harcanyagok mennyisége (metrikus tonna)	Lőszer/ konténerek mennyisége (millió db)	Vegyifegyver gyártó létesítmények száma
BEJELENTETT	71.330	8,67	65
MEGSEMMISÍTETT	23.125	2,75	42
BÉKÉS CÉLRA ÁTALAKÍTOTT	-	-	19

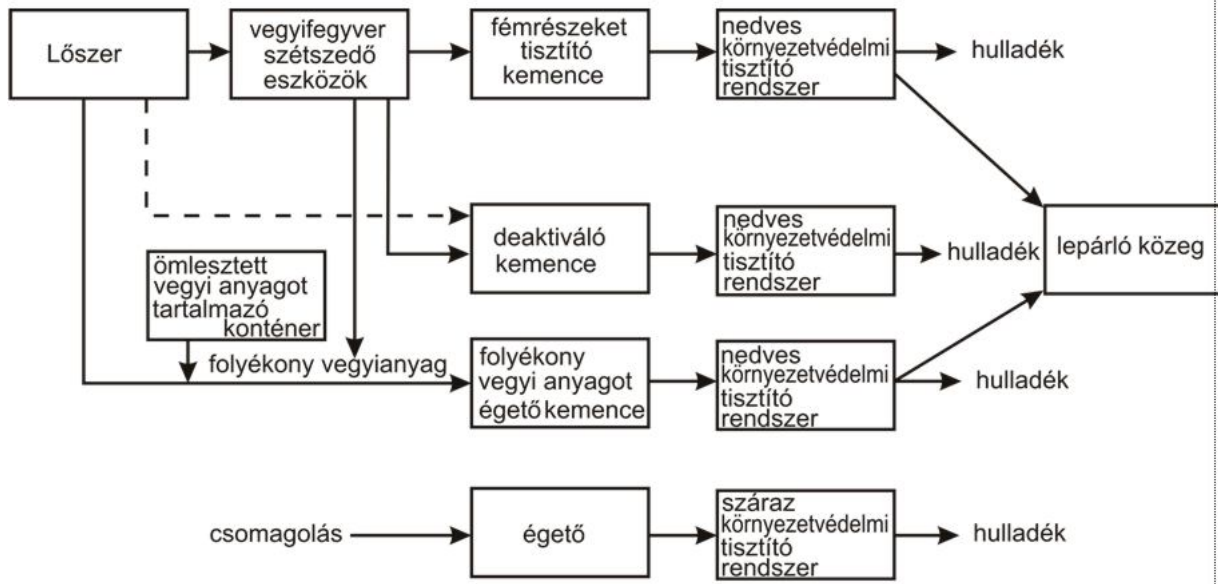
Az adatokból világosan látszik, hogy a csatlakozott országok által bejelentett teljes fegyver arzenál közel 30%-át, a mérgező harcanyagok közel egy negyedét semmisítették meg ellenőrzött feltételek között. A bejelentett vegyifegyver gyártó üzemeket pedig teljes egészében deaktiválták, nagy részüket bezárták, egy kisebb hányadukat pedig ipari termelő üzemekké alakították át, békés célú kemikáliák előállítására. Természetesen az itt folyó tevékenységeket a szervezet ellenőrei folyamatosan monitorozzák.

Az OPCW fennállása alatti első tíz évben igen komoly lépéseket tett a meglévő vegyifegyver készletek teljes megsemmisítése és az új vegyifegyverek kifejlesztésének megelőzése terén. Egyetlen más tömegpusztító fegyver elterjedése elleni egyezmény sem mondható ilyen sikeresnek. Az egyezmény hatályba lépése óta 182-re nőtt az aláíró országok száma, ami a világ egészét tekintve 90%-os lefedettségnek felel meg.

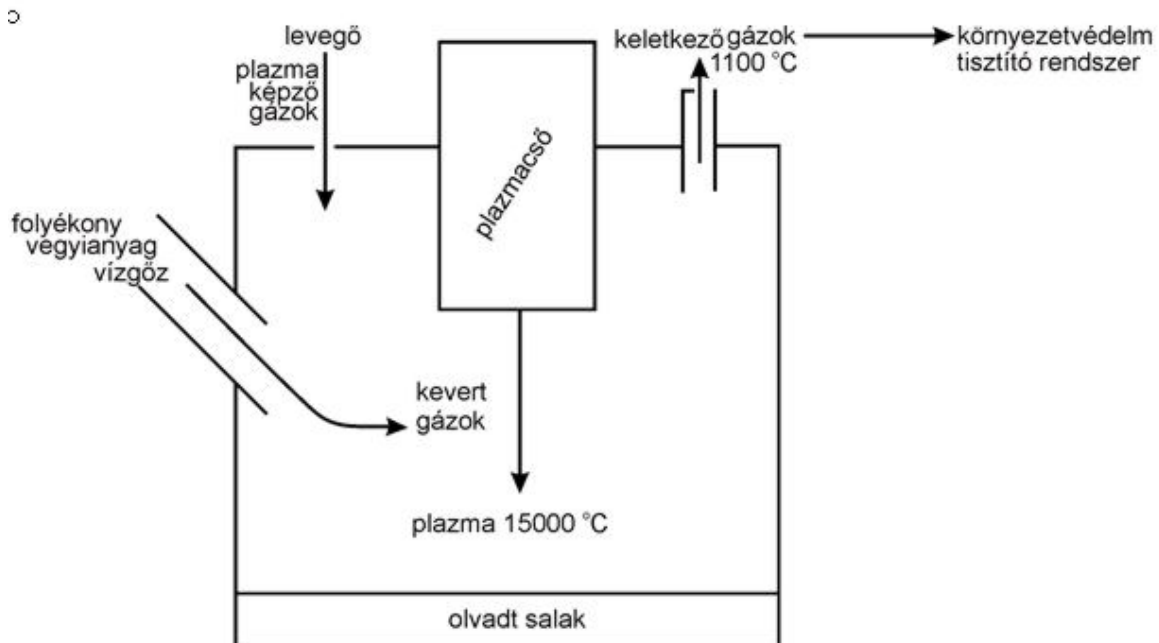
Ennek ellenére nincs okuk elégedetten hátradőlni. A teljes vf mennyiséget nem sikerült az egyezményben megfogalmazott 2007. április 29-i dátumra ártalmatlanítani. A folyamatot folytatni kell a kitűzött cél teljes megvalósításáig. Közben az OPCW-nek újabb és újabb feladatokkal, kihívásokkal kell szembenéznie – így a vegyi terrorizmus fenyegetésével. Fel

kell vennie a harcot a terroristák ellen, kiszélesítve feladatait a biztonság területére vonatkozóan is.

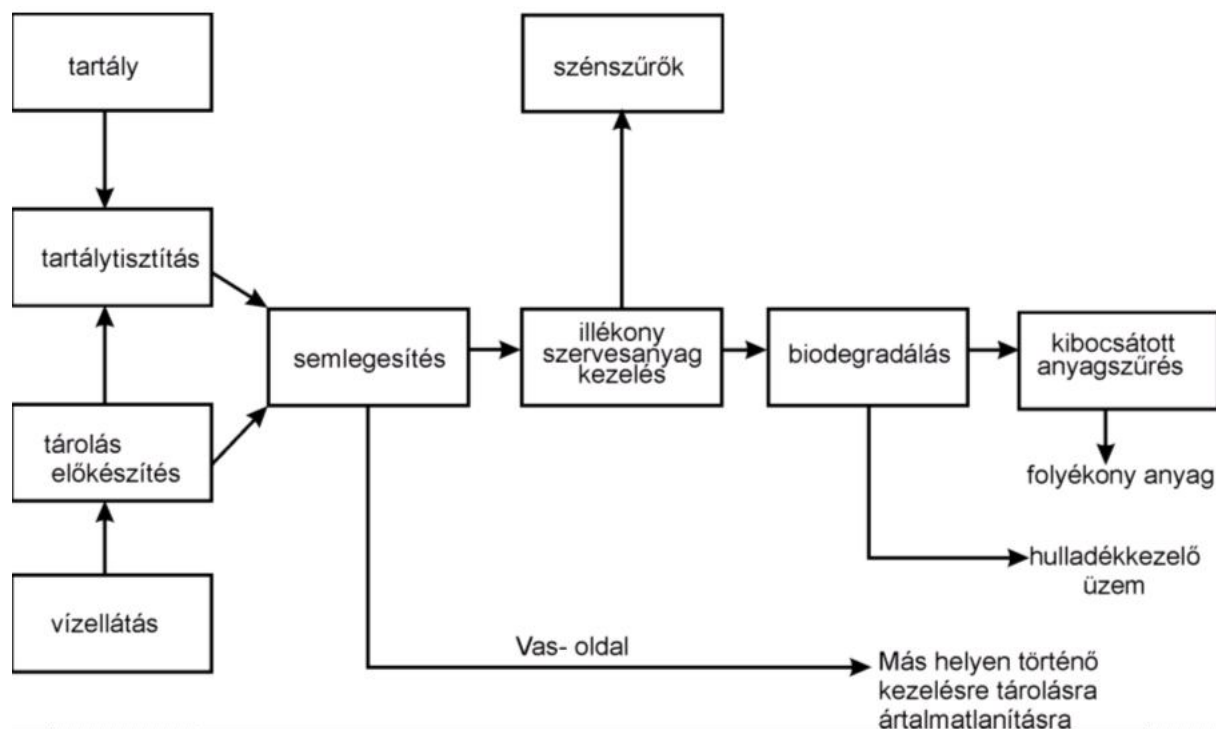
Melléklet:



1. ábra:
Az égetés folyamata



2. ábra:
Plazma pirolízis reaktor



3. ábra:
Kénmustár megsemmisítése hidrolízissel

Felhasznált irodalom:

- [1] 1997. évi CIV. törvény a vegyifegyverek gyártásának, felhalmozásának és használatának tilalmáról, valamint megsemmisítéséről szóló, Párizsban, 1993. január 13-án aláírt egyezmény kihirdetéséről
<http://www.mkeh.gov.hu/index.php?name=OEeLibrary&file=download&id=N&showheader=N>
- [2] G.S.Pearson- R.S. Magee: Critical Evaluation of Proven Chemical Weapon Destruction Technologies / IUPAC Technical Report/ Pure Appl.Chem. Vol. 74, no. 2. pp. 187-316, 2002
- [3] Risk Assessment of Old and Abandoned Chemical Weapons and Development of Safe Advanced Destruction Technologies
 March 23, 2005 – Section of National Committee on Abandoned Chemical Weapons I
 National Committee for Restoration of Devastated Living Environments Science Council of Japan Digital Print Co. Ltd., Ibaraki 305-4249, Japan- Oct, 2006
- [4] Russian Munitions Agency_ Russian technologies for CW destruction
[http:// www.munitions.gov.ru/eng/mdrutech.html](http://www.munitions.gov.ru/eng/mdrutech.html)- 2007.05.04. állapot szerint
- [5] OPCW honlapja
[http:// www.opcw.org/factsandfigures/index.html](http://www.opcw.org/factsandfigures/index.html) – 2007.május 15.-i állapot szerint