

## ACETONCIĀNHIDRĪNA (ACH) AVĀRIJU NOVĒRŠANAS UN SEKU LIKVIDĒŠANAS PROBLĒMA

### ACETONE CYANOHYDRIN (ACH) ACCIDENT PREVENTION AND CONSEQUENCES OF ELIMINATION PROBLEM

Autore: **Diāna ZARECKA**, e-pasts: [diana.zarecka@vugd.gov.lv](mailto:diana.zarecka@vugd.gov.lv), telefons: 29727737  
Zinātniskā darba vadītājs: Dr.Hab.geol. **Gotfrīds Noviks**, e-pasts: [Gotfrids.Noviks@rta.lv](mailto:Gotfrids.Noviks@rta.lv),  
Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmija  
Atbrīvošanas aleja 115, Rēzekne, Latvija

---

**Abstract.** *Environmentally hazardous chemical emergency nowadays is a topical problem which cannot be avoided but that it is possible to do away with the least possible damage to the environment. Considered the situation in Kundzinsala where a 23-ton tank with acetone cyanohydrin began an uncontrollable chemical reaction. Described as crash liquidated.*

**Keywords.** *Island Kundzinsala, accident, acetone cyanohydrin.*

---

#### Ievads

Ķīmiskās avārijās bieži notiek bīstamas ķīmiskās vielas mākoņa veidošanās un tā izplatība vidē. Šāda mākoņa izmērus un bīstamību nosaka bīstamas ķīmiskās vielas fāžu stāvoklis, fizikāli ķīmiskās īpašības, uzglabāšanas apstākļi, meteoroloģiskie apstākļi, apvidus reljefs u.c.

Piesārņojums gaisā var pastāvēt no dažām stundām līdz dažām diennaktīm, bet zemē un ūdenī - vēl ilgāku laika periodu.

Bīstamās ķīmiskās vielas iedarbība var izpausties gan momentāni, gan pēc kāda laika. Ķīmiskajās avārijās cilvēki var saindēties un/vai gūt apdegumus (apsaldējumus), ieelpojot piesārņoto gaisu vai nonākot tiešā kontaktā ar bīstamu ķīmisko vielu. [5]

Pirms uzsākt ķīmiskās avārijas seku likvidēšanu, jāanalizē nodarītais posts un piesārņotās teritorijas robežas. [3]

ACH avārijas likvidācija (citu valstu pieredze):

1. Ja notiek ugunsgrēks: dzesēt konteinerus ar ūdeni, bet nepieļaut vielas kontaktu ar to. No droša attāluma turpināt dzēst ugunsgrēku.
2. Dzēst: ar pulveri, putām, oglekļa dioksīdu. Gāzes un tvaikus šķīdināt izmantojot ūdens aizsegu.
3. Izbirošo vielu savākt konteinerī. Uzmanīgi savākt visus pārpalikumus drošā vietā. Nepieļaut vielas nonākšanu apkārtējā vidē.
4. Likvidējot ACH avāriju, izolēt bīstamo zonu 400 metru rādiusā, evakuēt no tās cilvēkus, atrasties virzienā, no kura pūš vējš, neuzturēties zemās vietās, ievērot ugunsdrošības pasākumus, nesmēķēt. Bīstamajā zonā drīkst atrasties tikai izolētos aizsargkostīmos un elpošanas aparātos. Atrodies vismaz 400 metrus no avārijas, var pielietot tikai elpceļu aizsardzības līdzekļus. [2]

ACH neitralizācija (citu valstu pieredze):

1. ACH padarīt nekaitīgu: avārijas vietu smidzināt ar ūdeni, izmantojot 2 tonnas ūdens uz 1 tonnu ACH vai ar 10% sārma šķīdumu, izmantojot 1.5 tonnu 10% sārma šķīduma uz 1 tonnu ACH.
2. Neitralizēt ACH: ar 10% sārma šķīdumu, izmantojot 5 tonnas 10% sārma šķīduma uz 1 tonnu ACH.
3. Lai smidzinātu ķīmiskās avārijas vietu ar ūdeni vai sārma šķīdumu, pielieto ugunsdzēsamās mašīnas, smidzināmās mašīnas, automātiskās ūdens laistīšanas stacijas, motorsūkņus, kā arī hidrantus un speciālo tehniku, kura var atrasties bīstamos ķīmisko vielu objektos.

- ACH avārijas vietu mazgā ar lielu ūdens daudzumu, izolē ar smiltīm vai putām, apvaļņo un nepieļauj vielas nonākšanu ūdenī. Ar ACH piesārņoto grunti utilizē, izrokot noplūdes vietā tik lielu grunts slāni, cik dziļi ACH to piesārņojis. Savākšanai izmanto rakšanas mašīnas (buldozerus, skreperus, greiderus, pašizgāzējus). Izrakto bedri aizber ar tīru grunti un profilakses nolūkos skalo ar ūdeni.

### **Materiāli un metodes**

Acetonciānhidrīns (ACH):

Savienojuma toksikoloģija: ACH ir fermentu inde, kura līdzīgi cianīdiem (zilskābes sāļiem) iedarbojas uz elpošanas centriem. Minēto savienojumu toksiskums ir saistīts ar to spēju reaģēt ar fermenta citohromoksidāzes trīsvērtīga dzelzs jonu. Citohromoksidāzes un cianīda kompleksa veidošanos bloķē elektronu transportu oksidēšanos procesos, tādējādi nomācot organisma spēju saistīt elpošanai nepieciešamo skābekli. ACH viegli iesūcas caur ādu, kairina acis un elpošanas ceļus, var izraisīt plaušu tūsku. Saindēšanās simptomi: galvas sāpes, paātrināta sirds darbība, slikta dūša, vemšana, krampji, samaņas zudējums elpošanas centra paralīzes dēļ. Neitralizēt ACH iedarbību var uzņemot antidotus – glikozi, nātrija tiosulfātu. ACH letālā deva ir  $LD_{50} = 30 \text{ mg/kg}$  (peles, orāli). Salīdzinājumam: zilskābe ir 8 reizes toksiskāka.

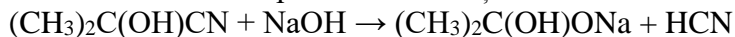
Bezkrāsains vai iedzeltens, gaistošs šķidrums ar rūgto mandeļu smaržu, degošs. Ļoti toksiska viela ieelpojot, nonākot saskarē ar ādu vai norijot. Fermentu inde, kura graužoši iedarbojās uz elpošanas centriem. Pēc iedarbības līdzinās cianīdiem.

Akūtas saindēšanas pazīmes: galvassāpes, paaugstināts sirds ritms, nelabums, vemšana, samaņas zudums.

Videi bīstama viela, toksiska ūdens organismiem.

Akūti toksisks ieelpojot 2. kategorija. Viela pilnībā šķīst ūdenī. [1]

ACH neitralizēšanai pielieto sārma šķīdumus:



Lai neitralizētu 1 tonnu ACH nepieciešams 5 tonnas 10% sārma šķīduma. [4]

ACH ir nestabils ūdens vidē, hidrolizējoties līdz acetnam un zilskābei; pussabrukšanas laiks pie pH 4,01 ir 1,5 dienas, pie pH 6,9 – 7 minūtes, bet pie pH 9,18, mazāk par 5 minūtēm. Verdošā ūdenī pilnīgi hidrolizējas. Izveidotā zilskābe paaugstinātā spiedienā (slēgtā traukā) bāzisko katalizatoru klātbūtnē polimerizējas. Process ir stipri eksotermisks, notiek ar lielu siltumu izdalīšanos, tāpēc ir iespējams sprādziens. ACH viegli uzliesmo. Augstā temperatūrā, atkarībā no degšanas apstākļiem, var veidoties oglekļa monoksīds, oglekļa dioksīds, ūdens, zilskābes tvaiks.

### **Situācijas analīze**

VVD Lielrīgas reģionālās vides pārvaldes (turpmāk – VVD Lielrīgas RVP) inspektori 2009.gada 24.jūlijā apsekoja SIA „Baltic Container Terminal” teritoriju, kurā naktī uz 2009.gada 23.jūliju kāsā cisternā ar ACH sākās nekontrolējama ķīmiskā reakcija, kā rezultātā tilpnē paaugstinājās temperatūra un spiediens, tāpēc draudēja notikt eksplozija. Sākotnēji nostrādāja cisternas drošības vārsts, pa kuru vidē tika izvadīts neliels daudzums šīs bīstamās vielas tvaiku. Taču vēlāk drošības ventilis pārstāja funkcionēt un attiecīgie dienesti nolēma cisternu dzesēt, lai nepieļautu cisternas uzsprāgšanu. Dzesēšanas rezultātā tilpnē esošā viela polimerizējās un sprādziena draudi vairs nepastāvēja (1.attēls)



1.att. Bojātā cisterna ar ACH pēc dzesēšanas

Cisterna ar ACH ir piegādāta Olainē SIA „Olaines ķīmiskā rūpnīca „BIOLARS””.

Negadījuma vietā palika apmēram 3m<sup>3</sup> liela polimerizētās vielas kaudze un 2 cisternas, kuras no ārpusē ir ievērojami piesārņotas ar šo melno polimerizēto vielu. Lietus ūdeņu darbības rezultātā polimerizētā viela sāka šķīst un piesārņotie ūdeņi sāka ieplūst lietus notekūdeņu kanalizācijas sistēmā. Pēc VVD Lielrīgas RVP pieprasījuma tika izveidots aizsargvalnis no smiltīm, lai nepieļautu piesārņoto ūdeņu ieplūdi Daugavā. [7]

### Rezultāti

VVD inspektori un Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs Vides laboratorijas darbinieki veica virszemes ūdens paraugu ņemšanu Daugavā un termināla teritorijā avārijas vietā 2009.gada 23., 24., 25. un 27.jūlijā.

Izvērtējot testēšanas pārskatos uzrādītos rādītājus, tika konstatēts, ka virszemes ūdens piesārņojums ar cianīdiem ir pieļaujams koncentrācijas robežās. Avārijas vietā peļķēs piesārņojums ar cianīdiem pārsniedza pieļaujamo robežvērtību.

Tika konstatēts, ka ir apdraudēta Daugavas ekosistēma un nepieciešams steidzami SIA „Olaines ķīmiskā rūpnīca „BIOLARS”” izstrādāt sanācijas programmu un veikt sanācijas pasākumus, kā arī pēc sanācijas darbu izpildes sniegt pārskatu par veiktajiem pasākumiem.

SIA „Olaines ķīmiskā rūpnīca „BIOLARS”” atbilstoši izstrādātajam un saskaņotam sanācijas plānam ir veicis sekojošus pasākumus:

- izvedis tehnogēnajā avārijā cietušo tank-konteineru uz rūpnīcu Olainē, tā atbrīvošanai no polimēra un tanī esošā polimēra neitralizāciju pēc AAS “Polimer” speciālisti ieteiktajām un Centrālā laboratorija pārbaudītām metodikām;
- izvedis no SIA „Baltic Container terminal” teritorijas pārējos tank-konteinerus, uz kuriem nosēdās sveķveidīgais polimērs, to attīrīšanai un nomazgāšanai;

- savāca SIA „Baltic Container terminal” teritorijā palikušās polimēru kaudzes un izveda uz rūpnīcu Olainē to neitralizācijai;
- savāca ar zāģu skaidu palīdzību ūdeni, kas iekrāsots ar polimēra sveķiem un izveda uz rūpnīcu Olainē utilizācijai. [7]

1.tabulā redzams, ka 2009.gada 23.jūnijā (avārijas dienā), maksimāli pieļaujamā cianīdu norma pārsniegta tikai peļķē cisternas tuvumā. Tātad bīstamā viela nav nonākusi ūdenstilpnē.

1.tabula

Testēšanas rezultāti [6]

Ņemšanas vieta	Nosakāmais rādītājs, mērvienība	Testēšanas rezultāts ar nenoteiktību	Testēšanas metodika	Analīzes izpildes datums	Max pieļaujamā norma
~100 m augšpus, 40 m no krasta (~1 m dziļumā)	Cianīdi kopējie, mg CN/l	<0.01	ISO 6703/1:1984, 1.nod.	23.07.2009.	0.05 mg CN/l
	Ķīmiskais skābekļa patēriņš, mg/L	43±5	DIN 38409 Teil 44:1992	23.07.2009.	
Lejtecē, piestātnes galā, 20 m no krasta (~1 m dziļumā)	Cianīdi kopējie, mg CN/l	<0.01	ISO 6703/1:1984, 1.nod.	23.07.2009.	0.05 mg CN/l
	Ķīmiskais skābekļa patēriņš, mg/L	43±5	DIN 38409 Teil 44:1992	23.07.2009.	
Ņemšanas vieta	Nosakāmais rādītājs, mērvienība	Testēšanas rezultāts ar nenoteiktību	Testēšanas metodika	Analīzes izpildes datums	Max pieļaujamā norma
Lejtecē, 20 m o piestātnes gala, 20 m no krasta (~1 m dziļumā)	Cianīdi kopējie, mg CN/l	<0.01	ISO 6703/1:1984, 1.nod.	23.07.2009.	0.05 mg CN/l
	Ķīmiskais skābekļa patēriņš, mg/L	43±5	DIN 38409 Teil 44:1992	23.07.2009.	
No peļķes SIA “Baltic Container Terminal” teritorijā, avarējušās cisternas tuvumā	Cianīdi kopējie, mg CN/l	0.188±0.02	ISO 6703/1:1984, 1.nod.	23.07.2009.	0.05 mg CN/l
	Ķīmiskais skābekļa patēriņš, mg/L	1872±244	LVS ISO 6060:1989	23.07.2009.	

**Rezultātu analīze**

Ķīmiskā piesārņojuma avotu lokalizēšana un pastāvošas bīstamības likvidēšana var ietvert sekojošas darbības:

1. bīstamas ķīmiskās vielas noplūdes lokalizēšana;
2. bīstamas ķīmiskās vielas noplūdes likvidēšana;
3. bīstamu ķīmisko vielu neitralizējošas vielas izmantošana.[5]

Bīstamās ķīmiskās vielas noplūdes lokalizēšanu panāk:

1. Gāzēm - ar mērķi ierobežot mākoņa izplatīšanos vidē, kā arī samazināt bīstamu ķīmisko vielu koncentrāciju gaisā:
  - 1.1. ar ūdens vēdekļa aizsegumiem;
  - 1.2. izmantojot speciālos uzgaļus, piemēram, RV-12 stobram RS-70 vai citas ierīces;
  - 1.3. ar izsmidzinātu ūdeni;

- 1.4. izmantojot ugunsdzēsības stobrus. Pielietojot ugunsdzēsības stobrus, var izmantot neitralizējošo vielu šķīdumus;
- 1.5. iztvaikošanas intensitātes pazemināšana pārklājot virsmu;
- 1.6. pārklājot bīstamās ķīmiskās vielas noplūdes virsmu ar putām vai pārklājumiem. Izmantojot pārklājus, jāreķinās ar bīstamās ķīmiskās vielas kondensēšanās iespējamību un kondensāta savākšanu.
2. Šķidrumiem - ar mērķi novērst noplūdes izplatīšanos, samazināt iztvaikošanas platību un iztvaikošanas intensitāti:
  - 2.1. noplūdes apvaļņošana - atkarībā no situācijas apvaļņošana notiek visā noplūdes perimetrā vai tikai bīstamākajā virzienā.
  - 2.2. savākšana;
    - 2.2.1. izmantojot šim darbam paredzētos sūkņus;
    - 2.2.2. izmantojot absorbentus vai citus absorbējošus materiālus;
    - 2.2.3 sabiezinašana - ar mērķi palielināt vielas viskozitāti.
  - 2.3. sabiezinašana- ar mērķi palielināt vielas viskozitāti.
3. Vielas cieto fāzi - ar savākšanu.

Bīstamas ķīmiskās vielas noplūdes likvidēšanu panāk:

1. gāzēm, tvaikiem vai aerosoliem:
  - 1.1. pārklājot, noslēdzot noplūšanas vietu;
  - 1.2. samazinot vielas temperatūru, lai pārtrauktu iztvaikošanu;
  - 1.3. ievadot ķīmiskas vielas, kas veicina bīstamās ķīmiskās vielas īpašību neitralizēšanu vai iespējamās reakcijas bremsēšanu.
2. šķidrumiem:
  - 2.1. noslēdzot, noblīvējot noplūdes avotu;
  - 2.2. pārsūkņējot atbilstošā tvertnē vai izveidotā tilpnē;
  - 2.3. ievadot ķīmiskas vielas, kas veicina bīstamas ķīmiskās vielas īpašību neitralizēšanu vai iespējamās reakcijas bremsēšanu;
  - 2.4. mainot agregātvokli uz cietu vai želejveidīgu.
3. cietām vielām, novēršot izbiršanu.

Bīstamu ķīmisko vielu neitralizējošas vielas izvēli veic glābšanas darbu vadītājs, nepieciešamības gadījumā izmantojot speciālista - ķīmiķa rekomendācijas.

Bīstamās ķīmiskas vielas noplūdi, izlīšanu, apstādina aizverot krānus, aizspiežot ar speciālu aprīkojumu.

Veicot bojātas tvertnes hermetizāciju bīstamo ķīmisko vielu noplūdi var efektīvi apturēt izmantojot pneimatiskos spilvenus, kā redzams 2. attēlā. [5]



2.att. Pneimatiskā spilvena uzlikšana un savilkšana uz bojātās cisternas

Lai apturētu bīstamo ķīmisko vielu noplūdi (izlīšanu) var izmantot pneimatiskās tapas. Pneimatisko tapu ievieto tvertnē bīstamo ķīmisko vielu noplūdes vietā un piepilda ar gaisu, kā redzams 3.attēlā. Bojātas tvertnes hermetizācijai bīstamās ķīmiskās vielas noplūdes gadījumā var izmantot koka tapas. [5]



3.att. Bojātas tvertnes hermetizācija, izmantojot pneimatisko tapu

### Secinājumi

ACH ir nestabils ūdens vidē, ātri reaģē ar ūdeni izdalot zilskābi, kas ir kaitīga cilvēku veselībai un dzīvībai. Transportējot ACH svarīgi, lai viela būtu hermētiskā konteinerī, nedrīkst pieļaut tās nonākšanu ūdens tilpnē. Likvidējot avāriju glābšanas dienestu darbiniekiem jāievēro ķīmisko avāriju likvidēšanas nosacījumi un individuālo aizsardzības līdzekļu pielietošana. Ļoti svarīga ir ACH neitralizācija un avārijas vietas atsārņošana – skalošana, sārmu šķīdumu pielietošana un piesārņotā grunts izrakšana. ACH avārijas likvidācija Kundziņsalā noritēja līdzīgi ārzemju metodēm, bet glābēju zināšanu par ķīmisko vielu reakciju ar ūdeni trūkuma dēļ, sākās nekontrolējama ACH reakcija un izdalījās zilskābe, taču avārijas likvidācija beidzās veiksmīgi, ķīmiskais process tika apstādīnāts un cisternu varēja aizvest prom uz utilizāciju.

### Summary

*ACH is unstable in the aquatic environment it rapidly reacts with water releasing hydrocyanic acid that is harmful to human health and life. Transporting ACH it is important that the substance is in a leak proof container and not allow it to enter the water tank. Eliminating emergency, rescue service staff, should detect the conditions for the elimination of chemical accidents and the use of personal protective equipment. ACH neutralization and decontamination of the emergency site is very important – rising, application of alkali solutions and excavation of contaminated soil. ACH elimination of the accident was similar to the foreign methods because of rescue service staff lack of knowledge the reaction of chemicals with water; wise uncontrollable ACH reaction and hydrocyanic acid was released. However, accident elimination was successful chemical process was stopped and the tanks could be taken away from disposal.*

### Bibliography

1. <http://www.biolar.lv/en/company/informativs-materials/acetoncianhidrins.html>
2. <https://fireman.club/inseklodepia/atsetontsiangidrin-tsianogidrin-atsetona/>
3. <https://fireman.club/statyi-polzovateley/himicheskie-avarii-i-plan-deystviy-dlya-naseleniya/>
4. <https://studfiles.net/preview/2766406/page:2/>
5. Valsts ugunsdzēsības un glābšanas dienesta Metodiskie ieteikumi “Reaģēšanas pasākumu veikšana bīstamu ķīmisko vielu noplūdes gadījumā”
6. Dokumentācija no Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas aģentūras
7. Dokumentācija no Valsts vides dienesta