

ICS 130.030.10;13.030.20

Z 05

备案号:38738—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4333.1—2012

氰化物泄漏的处理处置方法 第1部分:氰化钠

Treatment and disposal method for cyanide spill
Part 1: Sodium cyanide

2012-12-28 发布

2013-06-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

HG/T 4333《氰化物泄漏的处理处置方法》分为两部分：

——第1部分：氰化钠；

——第2部分：氰化钾。

本部分为 HG/T 4333 的第1部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分的附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC294)归口。

本部分起草单位：中海油天津化工研究设计院、河北诚信有限责任公司、深圳市危险废物处理站有限公司、兰州金利化工毛纺有限公司。

本部分主要起草人：郭凤鑫、申银山、曹森林、高大明、黄忠。

氰化物泄漏的处理处置方法

第1部分：氰化钠

1 范围

本部分告知了氰化钠的理化性质和危害性,规定了氰化钠泄漏处理处置的术语和定义、泄漏紧急措施、现场环境监控、泄漏现场处理处置方法、泄漏物处理方法。

本部分适用于氰化钠(固体或溶液)在生产、贮存、使用、经营和运输过程中发生泄漏时的处理、处置。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 12268—2005 危险货物品名表

GB/T 18664—2002 呼吸防护用品的选择、使用和维护

GB/T 24536—2009 防护服装 化学防护服的选择、使用和维护

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

氰化物 cyanide

化合物分子中含有氰基($\text{—C}\equiv\text{N}$)的物质。根据与氰基连接的元素或基团的不同,分为有机氰化物和无机氰化物。

3.2

初始隔离距离 initial isolation distance

化学物质接触 5 min 会威胁生命或健康浓度范围的距离。初始隔离距离如图 1 所示。

3.3

下风向距离 downwind distance

化学物质接触 1 h 不会发生不可逆的健康影响或不会产生个人防护能力症状浓度范围的距离。下风向距离如图 1 所示。

3.4

初始隔离区 initial isolation zone

发生事故时公众生命可能受到威胁的区域,是以泄漏源为中心的一个圆周区域,圆周的半径为初始隔离距离。初始隔离区如图 1 所示。

3.5

防护行动区 protective action zone

下风向有害气体、蒸气、烟雾或粉尘可能影响的区域,是泄漏源下风方向的正方形区域。正方形的边长是下风向距离。防护行动区如图 1 所示。

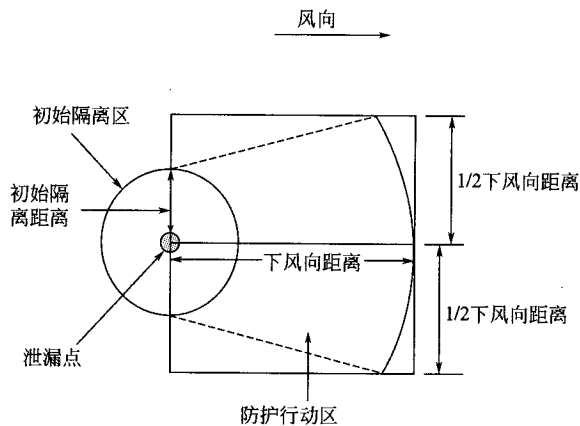


图 1 初始隔离区和防护行动区示意图

4 理化性质

氰化钠理化性质参见附录 A。

5 危害性

5.1 危险性类别

按 GB 12268—2005 第 4 章的规定,氰化钠属第 6.1 项毒性物质。

5.2 健康危害

5.2.1 重度中毒

人员在吸入高浓度氰化钠粉尘或吞服致死剂量氰化钠时几乎可立即停止呼吸,非猝死中毒人员中毒表现可分为四期:前驱期→呼吸困难期→惊厥期→麻痹期。依次表现为:

——经口摄入时口内有苦辣味及烧灼感,继之咽喉部有束紧感及麻木感,口涎增多及恶心。吸入中毒早期有咽喉烧灼感,发痒、流泪、眼痛。

——乏力、头昏、神志恍惚、头痛晕眩、胸闷,呼吸困难、血压升高且常感下颌运动不灵,有僵直感觉。

——呼吸加快加深、脉搏加快、心律不齐、神志丧失、猛烈抽搐、大小便失禁,皮肤黏膜呈鲜红色。

——全身大汗、眼球突出、瞳孔放大、口吐血色泡沫、皮肤潮红、呼吸严重困难,最后出现心动过缓、血压骤降、呼吸心跳停止。

5.2.2 轻度中毒

轻度中毒是由小剂量长期接触所致,从而引起人体的一些不良反应,主要表现为:头痛、头昏、失眠、记忆力及注意力减退、食欲不振、恶心腹痛、便秘、尿频、心前区压迫感、血压低、心悸、呼吸困难,全身肌肉酸痛或刺痛,病情发展则精神萎靡、智力减退、甲状腺增大、性功能减退,皮肤接触可产生斑疹、丘疹和疱疹等。

5.3 环境危害

5.3.1 自然界对少量氰化物的污染有较强的净化作用,氰化物不易在环境和机体中积累。

5.3.2 在事故排放或高浓度持续污染条件下,致使氰化物的污染量超过环境的净化能力时,才能在环境中残留、蓄积,构成对人和生物的潜在危害。

5.3.3 天然水体对氰化物有较强的自净作用,当少量氰化物进入水体,水中微生物可破坏低浓度的氰化物,使其转变成成为无毒物质,同时消耗水中部分溶解氧。

5.3.4 低浓度的含氰废水对大田作物的影响较小,高浓度含氰废水污染可造成农作物产量降低。

5.4 腐蚀危害

5.4.1 固体氰化钠没接触到水则对接触到的设备或设施基本没有腐蚀性。

5.4.2 氰化钠溶液或固体氰化钠遇水溶解后的溶液,与铝、铜、锌材质的机器、管道、设备、设施等接触会造成腐蚀。

6 泄漏紧急措施

6.1 报警

6.1.1 发生氰化钠泄漏危险化学品事故,应立即向当地安全生产监督管理部门和环境保护、公安、卫生主管部门报告;道路运输、水路运输过程中发生危险化学品事故的,驾驶人员、船员或者押运人员还应当向事故发生地交通运输主管部门报告,同时向本单位的主管部门报告。发生人员中毒或伤亡时应拨打急救电话 120。

6.1.2 报告内容应简明扼要、全面准确,内容包括事故泄漏物名称、地点、泄漏物状态、泄漏物数量、人员伤亡情况、发生单位、事故发生时间、泄漏地点周边情况等。

6.1.3 同时设置警戒线,在救护人员未到达之前,疏散无关人员撤离事故区域,泄漏现场禁止烟火。

6.2 初始隔离距离和下风向距离的设立

6.2.1 在污染范围不明的情况下,固体氰化钠发生泄漏的初始隔离距离不小于 25 m,下风向距离不小于 100 m。氰化钠溶液发生泄漏,初始隔离距离不小于 50 m,下风向距离不小于 300 m。泄漏到水中,初始隔离距离不小于 100 m,下流方向距离不小于 800 m。

6.2.2 其后应对现场进行气体及水体中氰化物浓度检测,根据有害蒸气以及水体污染物的实际浓度,调整初始隔离距离和下风向距离。

6.2.3 初始隔离区的边界应设立警示标志并由专人负责警戒,禁止无关人员进入,区域内禁止烟火。

6.3 个体防护

6.3.1 一般防护要求

6.3.1.1 发生泄漏时,在没有防护的情况下,任何人不应暴露在能够或可能危害健康的环境中。

6.3.1.2 现场救援人员在进入泄漏现场时,应穿戴好符合国家标准要求的防护用具,离开泄漏现场并经洗消后方可解除防护。

6.3.1.3 使用防护用品时应参照产品使用说明书的有关规定,符合产品适用条件。

6.3.1.4 对中毒人员采取的急救措施参见附录 B。

6.3.2 身体防护

化学防护服的选择应符合 GB/T 24536—2009 第 4 章的规定。接触氰化物蒸气、粉尘或紧急事态抢救时,宜穿内置式重型防化服。接触氰化物固体或溶液时,宜穿简单防化服,应穿戴防化学品手套和防化学品鞋(或靴)。

6.3.3 呼吸系统和眼睛防护

呼吸防护用品的选择应符合 GB/T 18664—2002 第 4 章的规定。接触氰化物蒸气、粉尘或紧急事态抢救时,宜佩戴自给正压式空气呼吸器或全面罩正压供气呼吸器。接触氰化物固体或溶液时,宜佩戴全面罩或送气头罩型电动送风过滤式呼吸器。

6.4 泄漏源的控制

6.4.1 断源

6.4.1.1 输送氰化钠溶液的容器、槽车、储罐管道发生泄漏时,泄漏点处在阀门以后且阀门尚未损坏的,应关闭管道阀门,切断泄漏源制止泄漏。

6.4.1.2 固体氰化钠泄漏时,应查明泄漏点,切断泄漏源制止泄漏,防止泄漏口与水接触。

6.4.1.3 切断泄漏源应站在上风方向操作。

6.4.2 堵漏

6.4.2.1 针对泄漏容器、储罐、管道、槽车及泄漏物的性质等情况,选用适合的堵漏器具,在充分考虑防腐措施后,迅速实施堵漏。不应选择铝、铜、锌材质的堵漏器具。选用的堵漏方法如下:

——储罐、容器、管道壁发生微孔(或称为砂眼)状泄漏时,应用螺丝钉加粘合剂旋进泄漏孔的方法堵漏;

——罐体发生缝隙状泄漏时,应使用外封式堵漏袋、电磁式堵漏工具组、粘贴式堵漏密封胶(适用于高压)、潮湿绷带冷凝法或堵漏夹具、金属堵漏锥堵漏;

——管道发生缝隙状泄漏,可使用外封式堵漏袋、金属封堵套管、电磁式堵漏工具组、潮湿绷带冷凝法或堵漏夹具堵漏;

——罐体发生孔洞状泄漏时,可使用各种木楔、堵漏夹具、粘贴式堵漏密封胶(适用于高压)、金属堵漏锥堵漏;

——管道发生孔洞状泄漏,可使用各种木楔、堵漏夹具、粘贴式堵漏密封胶(适用于高压)堵漏。

6.4.2.2 阀门发生泄漏时,应使用阀门堵漏工具组、堵漏夹具堵漏。

6.4.2.3 法兰盘或法兰垫片损坏发生泄漏时,应使用专用法兰夹具。

6.4.3 倒罐

6.4.3.1 储罐、容器、槽车发生泄漏时,如果无法实施器具堵漏,可采取输转倒罐的方法进行处理。

6.4.3.2 倒罐前应对所使用的管道、容器、储罐等设备的材质和状况进行检查,禁止使用铝、锌、铜及其合金材质的器具设备。

6.4.3.3 应由相关工程技术人员和救援人员配合实施倒罐,并应做好个人安全防护。

6.4.3.4 倒罐结束后,应及时对泄漏设备、容器、车辆等进行洗消处理。

7 现场环境监控

环保部门应在泄漏事故发生后定期检测泄漏地点附近的空气、水体、地下水、土壤中氰化物浓度,根据检测结果划定受污染应处理的区域。

8 泄漏现场处理处置方法

8.1 水体泄漏的应急处理处置方法

8.1.1 应组织人员对沿河两岸或湖泊进行警戒,严禁取水、用水和捕捞等一切活动,如果污染严重,河流周围的地下井应禁止使用。

8.1.2 根据事故现场实际情况,在取得当地河道主管机关的同意后,在事发地点下游沿河筑建拦河坝,防止受污染的河水下泄。根据河水流速和现场监测结果,在通往下游途中,每1 km~2 km,用洗消剂打包构筑多级净水渗坝。监测净水渗坝上游水体中总氰化物浓度来判定污染消除程度。必要时可在事发地点上游沿河筑建拦河坝或新开一条河道,让上游流来的清洁水绕过污染源减少污染物下排速度。

8.1.3 水域过大无法筑坝,则应立即采用船舶或直升机投药的方式实施洗消作业。

8.1.4 洗消作业可根据实际情况向受污染的水体中选择性地投放适量次氯酸钙(或称漂白粉、漂粉精)、次氯酸钠或过氧化氢消除氰根离子的污染。

8.2 陆上泄漏的应急处理处置方法

8.2.1 氰化钠溶液泄漏的处理处置方法

8.2.1.1 禁流失

禁止泄漏物流入水体、地下水管道或排洪沟等限制性空间。

8.2.1.2 收容

8.2.1.2.1 少量泄漏时操作人员在采取必要的安全防护措施的前提下,使用惰性材料(如泥土、沙子或吸附棉)吸收,也可用合适的工具(如干净的铲子、水瓢等)将泄漏的溶液收集至适当的容器。将被污染的土壤收集于合适的容器内,收集物统一交给具有资质的专业处理单位进行处置。

8.2.1.2.2 大量泄漏时应借助现场环境,通过挖坑、挖沟、围堵或引流等方式使泄漏物汇集到低洼处并收容起来,坑内应覆上塑料薄膜防止溶液下渗。

8.2.1.2.3 应使用抗溶泡沫、塑料布、帆布覆盖,降低氰化物蒸气的危害。

8.2.1.3 转移

用泵将溶液转移到槽车或专用收集容器内进行回收,不应使用铝、锌、铜及其合金材质的设备。将被污染的土壤收集于合适的容器内,收集物统一交给具有资质的专业处理单位进行处置。

8.2.1.4 处理

污染区用适量次氯酸钠溶液、漂白粉乳液或过氧化氢喷洒、浸泡进行洗消处理,处理后对土壤中残留的氰化物含量进行监测,必要时可进行多次洗消处理,直到符合要求。

8.2.2 固体氰化钠泄漏的处理处置方法

8.2.2.1 禁流失

操作人员应采取必要的安全防护措施,防止粉尘飞扬,使用抗溶性泡沫、泥土、沙子或塑料布、帆布覆盖,降低氰化物蒸气危害。

8.2.2.2 收容

立即将泄漏物收集到合适的容器内,密闭并保持其干燥。

8.2.2.3 转移

收集的泄漏物可运回生产企业回收或交由具有资质的专业处理单位进行处理。

8.2.2.4 处理

8.2.2.4.1 污染区用适量次氯酸钠溶液、漂白粉乳液或过氧化氢喷洒、浸泡进行洗消处理,处理后对土壤中残留的氰化物含量进行监测,必要时可进行多次洗消处理,直到符合要求。

8.2.2.4.2 对于受污染的包装物可直接用漂白液或过氧化氢浸泡处理,检验合格后进行焚烧处理。对于氰化钠包装物,不应再用于与食品行业有关的用途上。

8.2.2.5 消防

氰化钠泄漏事故建议采取消防措施参见附录 C。

8.3 其他应急处理处置事项

救援结束后应对救援人员穿戴的衣物和救援设施进行彻底冲洗,收集冲洗液按第 9 章规定的方法进行处理。

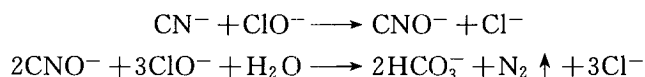
9 泄漏物处理方法

9.1 氯氧化法

9.1.1 原理

利用次氯酸根(或氯气)的氧化性,将氰化物氧化为低毒的氰酸盐,氰酸盐继续被氧化成无毒的碳酸盐和氮气。

反应方程式如下:



9.1.2 反应条件

9.1.2.1 消耗氯的量与破坏氰化物量的比:5 倍~10 倍。

9.1.2.2 反应 pH 值:10~11。

9.1.2.3 反应时间:1 h~1.5 h。

9.1.2.4 反应后保持余氯(以 Cl 计):10 mg/L~15 mg/L。

9.1.3 洗消步骤

9.1.3.1 方法一

将适量的稀氢氧化钠溶液(或石灰乳)加入氰化物溶液中,使溶液的 pH 值达到 10~11。通入过量的氯气,放置 24 h,确认氰化物全部分解,稀释后放入废水处理系统。

9.1.3.2 方法二

将适量次氯酸钠溶液(12 %)或漂白粉乳液加入到氰化物溶液中,搅拌均匀,放置 24 h,确认氰化物全部分解,稀释后放入废水处理系统。

9.1.4 方法特点和适用条件

氯氧化法的优点是适应性强、反应时间短、药剂来源广、处理效果好、工艺条件易于控制。

氯氧化法的缺点是当氰化物浓度高或废水中其他还原性杂质浓度高时氯消耗大,处理成本高;当废水中铁或氨含量高时工艺相对复杂;处理后排水的盐度较高且有余氯。

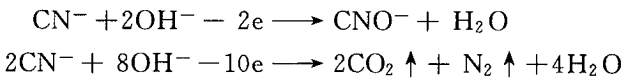
适用条件:污染事故的洗消或低浓度含氰废水的处理。

9.2 电解法

9.2.1 原理

电解法是利用电化学氧化反应破坏废水中的氰化物。电解电压不低于 3.5 V 条件下,废水中的氰化物离子被阳极产生的 OH^- 氧化成氰酸盐或二氧化碳和氮气。

阳极反应:



9.2.2 工艺条件

9.2.2.1 反应 pH 值:不低于 10。

9.2.2.2 电解电压:不低于 3.5 V。

9.2.2.3 电解时间:取决于氰化物浓度,一般 2 h~25 h。

9.2.2.4 电耗:10 kW·h/kg CN^- ~12 kW·h/kg CN^- 。

9.2.3 工艺流程

电解法工艺流程见图 2。

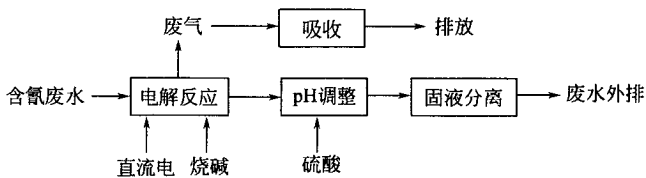


图 2 电解法工艺流程图

9.2.4 方法特点和适用条件

电解法的优点是不向废水中加入有毒化学物质,处理后排水的水质好;设备简单、投资小;容易操作和控制。

电解法的缺点是电效率随氰化物浓度的降低而大幅度降低,如果用电解法将废水中氰化物直接处理到达标,其成本会过高。如果将废水中氰化物电解到一定浓度后再用氯氧化法处理则比较经济。另外,由于电解设备的反应器效率不高,电解法反应时间过长,当氰化物浓度达到 40 g/L 时,电解时间长达 24 h。

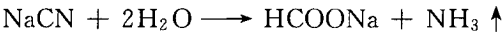
适用条件:40 g/L 以下的高浓度含氰废液。

9.3 加热水解法

9.3.1 原理

氰化钠水溶液易于水解,加热水解法是使氰化物在高于 140 ℃ 的条件下,水解生成有机酸盐和氨,以解除氰化物的毒性。

反应方程式如下:



水解温度的选择是加热水解法的关键,应根据含氰废水组分的不同选择合适的水解温度。

9.3.2 反应条件

- 9.3.2.1 反应 pH 值:不低于 9.3。
- 9.3.2.2 反应温度:不低于 160 ℃。
- 9.3.2.3 反应压力:0.7 MPa。
- 9.3.2.4 水解时间:取决于氰化物浓度,一般 2 h~4 h。

9.3.3 洗消步骤

含氰污水进入到废水储槽中,经沉淀、隔油,用泵按一定的处理量打入加热水解槽,在反应压力和温度下,废水中所含的氰化物几乎全部转化为甲酸钠和氨。水解后的溶液经换热后卸至常压,溶液中残余氰化物浓度一般达到小于 20 mg/L,按残余氰根(CN⁻)浓度的 5 倍加入次氯酸钠,在 80 ℃下反应除氰。在处理较高浓度的含氰废液时,如果一次处理无法达到要求,可进行反复多次处理。

9.3.4 方法特点和适用条件

加热水解法的优点是处理过程简单,不使用其他药剂;可以处理游离态氰化物,也可以处理含氰配合物;对废水含氰浓度适应范围广,处理效果好。

加热水解法的缺点是耗能大,产生的氨易形成污染,因此该方法应当配备回收氨气的装置;处理含氰废液无法直接排放,还要经氯氧化法再处理才能排放。

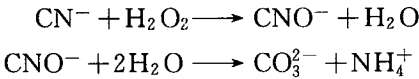
适用条件:氰化物生产中高浓度氰化物废水。

9.4 过氧化氢氧化法

9.4.1 原理

以过氧化氢为氧化剂将废水中的氰化物氧化为氰酸盐,氰酸盐再水解为碳酸盐和铵盐。

反应方程式如下:



9.4.2 工艺条件

- 9.4.2.1 反应 pH 值:7.5~9.5。
- 9.4.2.2 反应时间:1 h。
- 9.4.2.3 纯过氧化氢的消耗比:4~5。

9.4.3 工艺流程

过氧化氢氧化法工艺流程见图 3。

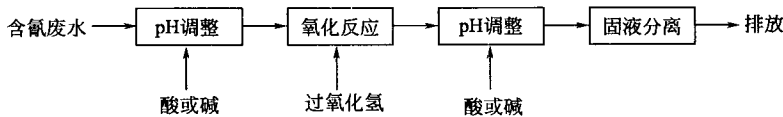


图 3 过氧化氢氧化法工艺流程图

9.4.4 方法特点和适用条件

过氧化氢氧化法的优点是工艺简单,易于实现自动控制;操作环境好;过氧化氢分解产物是水,无二次污染。

过氧化氢氧化法的缺点是原料价格较贵,处理成本较高。

适用条件:污染事故的洗消或含氰废水的处理。

附 录 A
(资料性附录)
氰化钠理化性质及毒性

A.1 化学品名称

A.1.1 中文名:氰化钠;英文名:sodium cyanide。

A.1.2 分子式:NaCN;相对分子质量:49.01(按2010年国际相对原子质量)。

A.2 成分和组成信息

A.2.1 成分:氰化钠,固体含量不小于87.0%、94.5%或98.0%;溶液含量不小于30.0%。

A.2.2 CAS登记号:143-33-9。

A.3 理化特性

A.3.1 外观与性质:固体氰化钠为白色片状、块状或结晶状颗粒。氰化钠溶液为无色或浅黄色透明的水溶液。

A.3.2 熔点:563.7℃。

A.3.3 沸点:1497℃。

A.3.4 固体相对密度(水=1):1.60(25℃)。

A.3.5 溶液相对密度(水=1):1.19(850℃)。

A.3.6 相对蒸气密度:1.7(相对空气)。

A.3.7 饱和蒸气压:0.13 kPa(817℃)。

A.3.8 溶解性:易溶于水,微溶于液氨、乙醇、乙醚、苯。

A.3.9 稳定性和反应活性。

A.3.9.1 稳定性:稳定。

A.3.9.2 禁配物:酸类、强氧化剂、水。

A.3.9.3 避免接触的条件:潮湿空气。

A.3.9.4 聚合危险:不聚合。

A.3.9.5 燃烧分解产物:氰化氢、氧化氮。

A.4 毒理学资料

A.4.1 急性毒性

人经口 LDLo:2.857 mg/kg。人(男性)经口 LDLo:6.557 mg/kg;TDLo:0.714 mg/kg。

大鼠经口 LD₅₀:6.44 mg/kg。大鼠经腹腔 LD₅₀:4.3 mg/kg。小鼠经皮 LD₅₀:3.66 mg/kg。小鼠经腹腔 LD₅₀:5.88 mg/kg。兔经眼睛 LD₅₀:5.048 mg/kg。大鼠吸入 LC₅₀:142×10⁻⁶/30 min(HCN)。

A.5 生殖毒性

仓鼠植入低中毒剂量(TDLo):5999 mg/kg(孕6d~9d),引起胚胎毒性。肌肉骨骼发育异常及心血管(循环)系统发育异常。

A.6 生态学资料

该物质对环境有危害,应特别注意对水体和土壤的污染。

附录 B

(资料性附录)

氰化钠泄漏事故的急救措施

B.1 皮肤接触

立即脱去被污染的衣物,用流动清水或 5 %硫代硫酸钠溶液彻底冲洗被污染处至少 20 min。立即就医。

B.2 眼睛接触

立即提起眼睑,用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗至少 15 min~20 min。就医。

B.3 吸入

迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给输氧。呼吸心跳停止时,立即进行人工呼吸(不能采用口对口方式)和胸外心脏按压术,给吸入亚硝酸异戊酯,就医。

B.4 食入

将中毒患者移离现场,立即将亚硝酸异戊酯 1 支~2 支(0.2 mL~0.4 mL)放在手帕或纱布中压碎,给患者吸入 15 s~30 s,数分钟后可重复一次,总量不超过 3 支。立即就医。必要时可使用 85 号抗氰预防片。

附 录 C

(资料性附录)

氰化钠泄漏事故中建议采取的消防措施

C.1 危险特性

本品不燃。与硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐反应剧烈，有发生爆炸的危险。遇酸会产生剧毒、易燃的氰化氢气体。在潮湿空气或二氧化碳中即缓慢放出微量氰化氢气体。

C.2 有害燃烧物

有害燃烧产物氰化氢、氧化氮。

C.3 灭火方式

C.3.1 发生火灾时，在确保安全的前提下，将容器移离火场，防止包装破损引起环境污染。消防人员应穿戴全身专用消防服，佩戴防毒面具和呼吸器，在安全距离以外或有防护措施处操作。筑堤收容消防污水以备处理，不得随意排放。

C.3.2 灭火剂应选用干粉、砂土，不应用二氧化碳和酸碱灭火剂。用水灭火无效，但须用水保持火场容器冷却。用雾状水驱散蒸气。
