

ЛЕКЦИЯ 15

ЦИАНИДЫ, СВОЙСТВА ЦИАНИДОВ. БЕЗОПАСНЫЕ МЕТОДЫ РАБОТЫ С ЦИАНИДАМИ

1. Цианиды, свойства цианидов

Цианиды – неорганические соединения, содержащие группу CN. Различают простые цианиды – соли синильной кислоты HCN и комплексные. По характеру химической связи между элементом и ионом CN⁻ делятся на ионные, ковалентные и координационные. Цианидами также называются псевдогалогенидами. Органические соединения, содержащие группу CN, образуют два ряда производных - нитрилы и изонитрилы.

Физические и химические свойства. Цианиды – бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе, слабо пахнут HCN. NaCN: температура плавления 562°C; температура кипения 1497°C; плотность 1,596; давление паров 0,76 мм рт. ст. (800°C); растворимость в воде 48 г/100 мл (10°C), 82 г/100 мл (35°C). KCN: температура плавления 634,5°C; плотность 1,52 ; растворимость в воде 71,6 г/100 мл (25°C), 122,8 г/100 мл (103°C). Растворяются в этиловом и метиловом спиртах. На воздухе в присутствии влаги отдают HCN вследствие вытеснения ее CO₂. Токсическое действие сходно с действием синильной кислоты.

Токсичность

Сильнейший неорганический яд. При попадании через пищеварительный тракт смертельная доза для человека 1,7 мг/кг. Иногда переносятся большие дозы, замедление действия возможно при заполнении желудка пищей. Антидотными свойствами обладают метгемоглобинообразующие вещества, вещества, содержащие серу и углеводы. К метгемоглобинообразователям относятся антициан, амилнитрит, азотистокислый натрий, метиленовый синий. Они окисляют железо гемоглобина, превращая его в метгемоглобин. Потенциально смертельная

доза цианистого калия (140 мг) показана на рис.1.



Рис. 1. Потенциально смертельная доза цианистого калия (140 мг)

В организме человека цианид калия оказывает мощное ингибирующее воздействие. Он блокирует клеточный фермент цитохром соксидазы, в результате чего клетки теряют способность усваивать кислород из крови и организм погибает от внутритканевой гипоксии.

Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов — ионные соединения, хорошо растворимые в воде, водные растворы вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию, при использовании в промышленности в растворы цианидов щелочных металлов в качестве стабилизатора добавляют соответствующие гидроксиды. Цианиды щелочных металлов во влажном воздухе разлагаются с выделением синильной кислоты и образованием карбоната металла.

При нагревании в водные растворы ионных цианидов гидролизуетсся до формиата и аммиака: $\text{NaCN} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{NH}_3$. Под действием мягких окислителей (в том числе и на воздухе) цианиды щелочных металлов легко окисляются до цианатов: $\text{NaCN} + [\text{O}] \rightarrow \text{NaNCO}$.

Химические реакции

Наиболее опасна реакция цианида натрия с кислотами, ведущая к образованию смертельно ядовитого газообразного цианистого водорода (HCN), который невидим и обладает крайне слабым запахом. Меньшие количества газообразного HCN могут образовываться в результате контакта с водой и слабыми щелочами. При работе с цианидом натрия необходимы особые меры предосторожности, которые позволят решить проблемы

токсичности цианидов и возможного выделения HCN.

Цианид натрия активно поглощает воду в атмосфере влажного воздуха. При охлаждении насыщенного раствора цианида натрия при температурах ниже 35°C (95°F) образуются кристаллы дигидрата, $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Цианид натрия активно поглощает воду в атмосфере влажного воздуха. При охлаждении насыщенного раствора цианида натрия при температурах ниже 35°C (95°F) образуются кристаллы дигидрата, $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Цианид натрия растворим в метаноле (6,05 г/100 мл насыщенного раствора при 15°C [59°F]). Он растворим также в жидком аммиаке (3,7 г/100 мл NH_3 при -33°C [-27,4°F]).

При растворении цианида натрия (NaCN) в воде устанавливается равновесие между ионизированным цианидом натрия и высоколетучим цианистым водородом (HCN). В растворах цианида натрия концентрация HCN должна поддерживаться низкой или необходимо обеспечить средства для исключения улетучивания ядовитых паров.

На содержание HCN в воздушной среде зоны местонахождения раствора цианида натрия также влияет площадь поверхности раствора и интенсивность вентиляции. При pH 8 и меньших значениях практически весь цианид будет находиться в виде HCN в разбавленных растворах. Для подавления образования HCN в типичных дополнительных концентрированных растворах цианида натрия обычно необходимо, чтобы pH составляло минимум 12 (предпочтительно 12,5...13). В вентилируемых технологических аппаратах содержание HCN в паровом пространстве над 24%-ным раствором при комнатной температуре обычно составляет около 250 млн¹ (без регулирования pH). В тех случаях, когда pH повышают до 12...12,5 уровни содержания HCN снижаются до 150 млн. и менее 100 млн¹ при pH около 13. При повышенных температурах и более высоких концентрациях раствора содержание HCN в парах возрастает. Ниже приводятся рекомендации по минимизации образования HCN, обеспечиваемой при умеренном повышении pH. Примечание: 10 млн¹ (11 мг/

м³) при усреднении за 8 часов.

Большее количество гидроксида натрия химически безвредно для цианида и влечет за собой дальнейшее снижение содержания HCN; однако повышенная щелочность увеличивает опасность для глаз в случае попадания брызг раствора.

В обычных условиях реакция между цианидом и водой протекает медленно. Однако, с увеличением температуры скорость реакции возрастает экспоненциально. Критическим является темперабурный интервал около 60...70°C (140...158°F). При температурах ниже этого интервала, реакцией можно управлять охлаждением или разбавлением, где это более целесообразно. При более высоких температурах реакция может стать неуправляемой в больших резервуарах в случае сильно концентрированных растворов и может протекать до тех пор, пока не будет израсходован практически весь цианид если в системе отсутствует регулирование температуры и нет достаточных мощностей для требуемого охлаждения и вентиляции.

Обогреваемые резервуары для хранения раствора цианида натрия должны быть оборудованы средствами измерения и регулирования температуры раствора. Обогрев может потребоваться для того, чтобы способствовать растворению HCN и предотвратить замерзание. Наличие охлаждения может оказаться крайне важным, если в результате реакции гидролиза тепло начинает выделяться быстрее, чем оно может рассеиваться в окружающую среду.

Во всех рассмотренных выше реакциях расходуется часть хранящегося цианида, и их ингибирование обеспечивается благодаря поддержанию низкой температуры раствора и высокого pH.

Если предпринимаются особые меры предосторожности, то вполне допустимой процедурой является подкисление цианида натрия для получения газообразного HCN с целью проведения необходимых химических реакций, но лишь при работе на специальном оборудовании с привлечением технически квалифицированных работников и после детального планирования. Работы с HCN требуют подготовки гораздо более строгих планов, методик и стандартов

техники безопасности.

Осторожно! Не следует предусматривать накопления и хранения жидкого или газообразного HCN даже в лабораторных количествах, пока не будут внимательно изучены его свойства и требуемые меры предосторожности при работе с ним. Помимо ядовитости следует учитывать, что с участием жидкого HCN возможно протекание бурных реакций полимеризации даже в отсутствии воздуха или кислорода.

Инструкция по безопасным методам работы с растворами цианидов

Аппаратчик на осаждении золота цианистых растворов обязан:

1. Перед заступлением на смену лично проверить исправность осадительных аппаратов, насосов, задвижек, защитную щёлочность золотых растворов, оградительную технику, аптечки с противоядиями, исправность вентиляции и т.п.
2. В процессе работы следить, за недопущением разливов цианистых растворов и предупреждать попадание в цианистые растворы кислот.
3. Немедленно докладывать мастеру о прорывах золотых цианистых растворов в грязевую и дренажную системы, не относящихся к цианистому процессу.
4. Следить за исправной работой приточно-вытяжной вентиляции.
5. При разварке укусно - кислого свинца пользоваться перчатками и защитными очками, проявляя осторожность при пользовании горячей водой.
6. При загрузке цинковой пыли в питатели пользоваться респиратором.
7. При сдаче смены предупредить сменщика о неполадках на осадительных аппаратах.
8. Выполнять общие правила ТБ и при обращении с ядовитыми веществами.

Аппаратчику запрещается:

1. Допускать переливы цианистых растворов на пол.
2. Мыть руки и посторонние предметы цианистыми растворами.
3. Снижать защитную щелочность в цианистом растворе ниже предусмотренной по карте режима.
4. Допускать в цианистый процесс кислотные растворы.
5. Работа без вентиляции.
6. Работать с раствором укусно-кислого свинца без применения очков и резиновых перчаток.

Растворищик цианида (реагентщик) обязан:

1. Для работы с цианидами иметь допуск РОМ и удостоверение о проверке знаний правил ТБ при работе с ядовитыми веществами.
2. Производить вскрытие банок цианида только в специальном герметическом устройстве в спецодежде, в противогазе, фартуке, резиновых перчатках, при обязательном наличии дублера.
3. За 10 мин. до входа в разварочную цианида включать вытяжные вентиляторы.
4. По требованию технологов, после проверки, включать насосы для подачи цианистых растворов в процесс.
5. Чистку чанов от осадков цианида производить только по наряду-допуску под руководством мастера и не менее 2-х страхующих человек, с применением шлангового противогаза, пояса с веревкой и резиновой спецодеждой.
6. Нейтрализовать банки из-под цианида в течение 4-х часов раствором железною купороса с известью и записью в специальный журнал.
7. Вести журнал строгой отчетности за движением и расходом банок цианида.
8. Убирать просыпи цианида только в противогазе специальным

савочком с немедленным сбрасыванием в растворные чаны.

9. Производить уборку и смывку полов в спецодежде.

10. Принимать банки цианида в расходный склад только в исправной таре.

11. После работы принимать душ и одевать чистую одежду.

12. Допускать в разварочное отделение посторонних лиц только по разрешению, сопровождающим и с записью в журнал.

13. Выполнять общие правила ТБ и правила работы с ядовитыми веществами, согласно утвержденным инструкциям.

Растворщикам цианида запрещается:

1. Работать с цианидом без допуска РОМ и инструктажа по ТБ на рабочем месте.

2. Вести разварку цианида без вентиляции и дублера.

3. Мыть руки и полы цианистыми растворами.

4. Курить в складе цианида и разварочной.

5. Вести электрогазосварочные работы и разварочной без наряд - допуска.

6. Хранить личную одежду со спецодеждой.

7. Хранить и принимать пищу в реакгентной цианида.

8. Выходить в спецодежде из помещений реакгентной.

9. Принимать цианид на склад с нарушенной тарой без взвешивания и составления акта.

10. Чистить трубы вентиляционных систем в разварочной без наряд - допуска, спецодежды и противогаза

11. Оставлять осадки цианида после очистки чанов без нейтрализации.

Общие правила безопасности при работе с цианидом:

1. Цианистый натрий, применяемый в качестве реагента в виде раствора для растворения золота в цианистом процессе в присутствии углекислоты и растворимых солей, разлагается с образованием синильной кислоты -

жидкости со слабым запахом миндаля.

2. Пары и соли синильной кислоты сильно ядовиты и при работе требуют особой осторожности. Опасна и пыль, образуемая при вскрытии банок с цианидом и его расфасовке.

3. Отравление организма человека цианидом может произойти тремя путями:

- а) при вдыхании паров сильной кислоты;
- б) при вдыхании пылеобразного цианплага;
- в) при заглатывании раствора цианплага.

4. Признаками отравления цианидом во всех случаях являются:

I. Начальная стадия: ощущения царапания в горле, жгуче-горький вкус во рту, слюнотечение, онемение рта извне, мышечная слабость, тошнота, затруднение речи, учащенное дыхание. При выходе на свежий воздух эти симптомы быстро исчезают.

II. Стадия одышки: увеличение общей слабости, боли и чувства стеснения в области сердца, резкое и глубокое дыхание, сильная одышка, отдельные короткие вздохи, тошнота, рвота, расширение зрачков, синева ногтей и кожи.

III. Стадия судорог: усиление одышки, потеря сознания, сильные судороги.

5. Первой помощью при отравлении парами синильной кислоты или пылью сухого цианплага является немедленная доставка пострадавшего в медпункт, а до этого необходимо принять меры пребывания пострадавшего на свежем воздухе.

Необходимо также из специальной ампулы вылить амилнитрит на ватку и поднести к носу для вдыхания пострадавшему, повторяя его до 10 раз через 2..3 минуты.

6. Первой помощью при отравлении путем заглатывания цианистого раствора, кроме немедленной доставки пострадавшего на чистый воздух и вдыхания амилнитрита, является дача пострадавшему внутрь жидкого

противоядия из специальной аптечки.

Жидкое противоядие вовнутрь дается как можно быстрее, пока раствор цианплава, находить в желудке, не разложился и не выделил синильную кислоту.

7. Для приготовления противоядия пострадавшему вскрывают аптечку, берут металлическую кружку, куда вливают из специальной флякона 30 г приготовленного раствора железного купороса (темный флякон), туда же добавляют 30 г раствора едкого калия (светлый флякон), из спецпакета сюда же высыплют 2 г окиси магния, перемешивают ложкой и дают пострадавшему выпить содержимое.

8. Если пострадавший находится без сознания, то положить его на спину и содержимое кружки с противоядием необходимо вливать малыми дозами ложкой в рот, периодически зажимая ему нос.

9. Во всех случаях, через пять минут после дачи противоядий, у пострадавшего вызывается рвота путем щекотания носоглотки трубочкой из бумаги. Также принимаются все меры приведения пострадавшего в сознание путем дачи нашатырного спирта, обтирания лица и груди водой, впрыскивания кофеина, камфары и т. п.

Оказание первой помощи при несчастных случаях:

1. Каждый трудящийся обязан уметь оказать первую помощь пострадавшему при несчастном случае.

2. При ранениях и кровотечениях: необходимо остановить кровотечение путем соответствующего зажима конечности жгутом или специальной повязкой, не допуская загрязнения раны, и немедленно доставить пострадавшего в медпункт.

При необходимости рану забинтовать стерильной повязкой из индивидуального пакета.

Запрещается! Трогать рану руками, промывать рану водой, самому извлекать из раны частицы руды, породы, перевязывать раны случайными

тряпками. При возможном переломе костей пострадавший доставляется в медпункт с большой осторожностью.

Проведение искусственного дыхания:

Искусственное дыхание должно проводиться умело и эффективно любым из способов:

- а) движением рук;
- б) сжатием и разжатием грудной клетки;
- в) вдыханием «рот в рот»;
- г) «рот в нос» и др.

Перед началом искусственного дыхания у пострадавшего освобождают рот и нос от посторонних предметов и влаги, мешающих проходимости воздуха в легкие, подстилают мягкую одежду под лопатки, ложат на спину и освобождают грудь от одежды, предупреждая переохлаждение пострадавшего.

Порядок искусственного дыхания движением рук:

- а) положить под лопатки пострадавшего одежду;
- б) встать на колени над головой пострадавшего, захватить его руку за локти и прижать к боковым сторонам груди (выдох);
- в) медленно по счету 1, 2, 3 поднять руки пострадавшего кверху и завести их за голову (вдох);
- г) по счету 4, 5, 6 опустить и вновь слегка прижать руки к груди пострадавшего.

Такие дыхательные движения (вдох, выдох) совершать 12 или 16 раз в минуту.

- д) при рвоте повернуть голову на бок.

Если у пострадавшего сломана рука или ребра, то применять другие способы искусственного дыхания. Одновременно принимать меры согревания пострадавшего путем массажа частей тела, растирания висков

руками, дачи нашатырного спирта.

Отсутствие пульса у пострадавшего не означает, что надо прекратить искусственное дыхание.

3.3 Хранение и погрузочно-разгрузочные работы с цианидами

Охрана складского хозяйства

При хранении цианида натрия следует организовать охрану складского хозяйства с тем, чтобы доступ к нему имели только уполномоченные на это лица. Возможно использование запирающихся на ключ помещений или запираемых огороженных площадок. Со склада должно забираться лишь такое количество цианида, какое необходимо для немедленного использования.

Бочки

Бочки с цианидом натрия должны складироваться в закрытых помещениях, отдельно от кислот, слабых щелочей и сильных окислителей, таких как нитраты. Рекомендуется также хранить цианид натрия вдали от воспламеняющихся и горючих материалов, чтобы минимизировать вероятность стока содержащих цианид вод в результате пожаротушения. В случаях, допускаемых разрешениями местных нормативных органов, бочки с цианидом натрия не должны складироваться под спринклерами, поскольку цианид натрия не горит в условиях обычных пожаров и следует избегать стока загрязненных им вод. Следует избегать складирования совместно с пищевыми продуктами, сырьем для их производства, кормами и кормовыми добавками. По мере возможности контейнеры с цианидом следует вскрывать на месте его использования. После снятия крышки с контейнера, цианид выгружают металлическим совком или при необходимости высыплют его из контейнера. Если в бочке цианид остается, емкость следует закрывать крышкой. Необходимо строго соблюдать правила хранения. Просыпанное или пролитое вещество следует немедленно собирать.

Удаление бочек

Бочки для цианида натрия являются невозвращаемой тарой и их повторное употребление противоречит нормативным правилам, за исключением случаев их использования для удаления отходов, для чего требуется специальное разрешение. Опорожненные бочки подлежат визуальному контролю на отсутствие цианида, их промывают большими количествами воды, после чего воду из них сливают. В соответствии с федеральными нормами и правилами такой цикл промывки-слива повторяют трижды. Воду от промывки следует собирать, обезвреживать и удалять в соответствии с местными нормами и правилами. После очистки бирки на бочках должны быть удалены или замазаны, чтобы подтвердить проведение очистки, а сами бочки должны быть повреждены (спрессованы) во избежание повторного использования. После этого бочки могут быть направлены обычным образом в металлолом.

Мешки (коробки)

Для опорожнения цианида, уложенного в коробку (мешки) снять крышку, поднять мешок за предусмотренные стропы с помощью автопогрузчика или подъемника и опустить мешок на ножевой рассекатель специальной конструкции, который разрезает мешок и обеспечивает сброс содержимого в емкость для растворения.

Обеззараживание и удаление мешка и коробки должны выполняться надлежащим образом, чтобы избежать загрязнения окружающей среды и обеспечить соблюдение норм. Следует иметь в виду, что при сжигании коробок и мешков цианид натрия не уничтожается.

Оборудование. Конструкционные материалы

Как правило, оборудование, изготовленное из углеродистой стали, удовлетворительно приемлемо для работы с растворами цианида натрия, когда скорости потока не превышают 4...5 фут/сек (1,2..1,5 м/сек). При более

высоких скоростях иногда рекомендуется применять нержавеющую сталь марки 304 или 316. поскольку на стали возникают явления эрозии и коррозии. Для снижения затрат вместо нержавеющей стали допустимо применение углеродистой стали с припуском на коррозию, особенно если поток часто отсекают, так что эрозия и коррозия не происходит. Даже при очень низких скоростях, чтобы избежать утечек, для всех трубопроводов должны использоваться сварные соединения, а не резьбовые. С этой же целью для подсоединения к трубопроводам КИП, сливов и любым другим элементам резьбовыми соединениями пользоваться не следует. Для насосов и КИП рекомендуется применять нержавеющую сталь 316. Условия эксплуатации запорной арматуры определяют, какой следует пользоваться сталью, углеродистой или нержавеющей. Для работы с растворами цианида натрия рекомендуются прокладки из тефлона или нитрил - бутадиеновой резины с кевларовым наполнителем.

Резервуар для хранения раствора

Раствор цианида натрия хранят в резервуаре, обычно изготавливаемом из листовой углеродистой стали толщиной 1/4 дюйма. Размеры резервуара для хранения зависят от поставляемой партии цианида натрия и требуемой концентрации раствора. Например, из 2204 фунтов (1000 кг) цианида натрия приготавливают 1000 галлонов (3750 л) 23%-го раствора. Резервуар может быть покрыт изнутри неопреновой резиной, чтобы избежать нарастания содержания железа, если этот параметр важен для технологического процесса. Все патрубки должны быть выполнены из труб с минимальным условным проходом 40.

Если резервуар для хранения размещается внутри здания, то все отверстия резервуара должны быть снабжены герметическими уплотнениями, а дыхательный выпуск должен быть выведен с помощью трубопровода за пределы здания в безопасное место. Тем самым исключается сброс цианистого водорода внутри здания при заполнении резервуара.

Насос. Трубы и шланги

Все смачиваемые детали и узлы насоса должны быть изготовлены из нержавеющей стали марки 316. Возможно применение приварных, не резьбовых, труб из углеродистой стали (или нержавеющей стали 304 или 316) при минимальном числе фланцевых соединений.

Регулирование стока

Резервуар-хранилище должен быть обнесен защитной обваловкой и установлен на непроницаемом бетонном основании. В обваловке не должно быть сливов, поскольку они могут протекать или случайно быть оставлены открытыми. На разгрузочной площадке следует предусмотреть защитный бортик и систему регулирования стока, которые должны препятствовать стоку пролитого цианидного раствора в водоемы общего пользования. Конкретные требования к борьбе с разливами зависят от окружения и местных норм и правил. Собранный таким образом цианид натрия может быть утилизирован или разложен химическим путем.

***Преподаватель,
профессор кафедры ВХ, ЭиПБ, д-р техн. наук***



Л.В. Шумилова