

天然气采输作业 硫化氢防护

中国石油西南油气田公司 组编
重庆安全工程学院

易俊 王以朗 朱俊 谢代安 编著



西南师范大学出版社
SOUTHWEST CHINA NORMAL UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社 全国百佳图书出版单位

天然气采输作业 硫化氢防护

中国石油西南油气田公司 组编
重庆安全工程学院

易俊 王以朗 朱俊 谢代安 编著



西南师范大学出版社
SOUTHWEST CHINA NORMAL UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社 全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

天然气采输作业硫化氢防护/易俊等编著. —重庆:西南师范大学出版社, 2010. 3
ISBN 978-7-5621-4862-3

I. 天… II. 易… III. 天然气开采—硫化氢—防护
IV. TE38

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 032086 号

天然气采输作业硫化氢防护

易 俊 王以朗 朱 俊 谢代安 编著

责任编辑:胡秀英 杨景罡

封面设计:戴永曦

版式设计:戴永曦

出版发行:西南师范大学出版社

(重庆·北碚 邮编 400715)

网 址:www.xscbs.com

经 销:新华书店

印 刷:重庆升光电力印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:7.25

字 数:143 千字

版 次:2010 年 3 月第 1 版

印 次:2010 年 3 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 978-7-5621-4862-3

定价:15.00 元

前言

全世界各大产油国几乎都含有硫化氢气藏。据统计,美国南得克萨斯气田的硫化氢含量高达 98%,加拿大阿尔伯达气田的硫化氢含量为 81%,俄罗斯、伊朗、法国等国都有不同硫化氢含量的气田。因此,含硫化氢气藏的开发已成为天然气开采的重要组成部分。我国也有不少气田都含有硫化氢气体,部分气田硫化氢含量极高,如川东卧龙河气田三迭系气藏的最高硫化氢含量达 32%,河北赵兰庄气田硫化氢含量达 92%。还有一些气田不仅硫化氢含量较高,还含有二氧化碳等气体。

硫化氢是天然气集输过程中常见的有毒有害气体,其毒性主要作用于人体中枢神经系统和呼吸系统。硫化氢具有分布广、毒性大、发生中毒事故比例高等特点,因此我们必须高度重视采输作业硫化氢的防护。

本教材是为了做好硫化氢中毒事故的预防工作而编写的。本书分为六章,第一章硫化氢的危害、第二章采输作业中硫化氢危害因素分析、第三章天然气采输作业硫化氢防护、第四章急性硫化氢中毒的急救、第五章硫化氢检测与防护设备、第六章硫化氢安全应急管理,全书最后还附有典型案例。

硫化氢环境相关工作人员应了解硫化氢的分布,熟知预防硫化氢中毒的基本知识,正确使用硫化氢防护器材及检测器具,掌握现场急救常识并能熟练应用。

本教材主要用于对天然气采输作业员工的培训,也可作为相关工作人员的学习手册、参考资料。

本教材在编写过程中,得到了西南油气田公司安全环保处的大力支持和专家们热情帮助。由于时间仓促,水平有限,难免存在错误及不足之处,恳请广大读者批评指正。

编者

目 录

前 言	1
第一章 硫化氢的危害	1
第一节 天然气基本知识	1
第二节 硫化氢的理化性质	5
第三节 硫化氢的毒性	10
第四节 二氧化硫的基本性质	14
第二章 采输作业中硫化氢危害因素分析	17
第一节 硫化氢的泄露和溢出	17
第二节 井喷与井喷失控	25
第三节 采输作业天然气火灾爆炸	28
第四节 采输作业硫化氢腐蚀	30
第三章 天然气采输作业硫化氢防护	35
第一节 采输作业硫化氢防护	35
第二节 其他涉硫作业硫化氢防护	47
第三节 硫化氢腐蚀防护技术措施	49
第四章 急性硫化氢中毒的急救	60
第一节 硫化氢中毒的表现及其诊断	60
第二节 硫化氢中毒的急救处理	63
第三节 伤口止血包扎技术	71

第一章 硫化氢的危害

我国现已开发的油气田不同程度地含有硫化氢气体,有的含量极高。至2007年底,我国累计探明高含硫天然气储量已超过 $7000 \times 10^8 \text{ m}^3$, 约占探明天然气总储量的 $1/6$, 主要分布在四川盆地川东北地区 and 渤海湾盆地, 如普光、罗家寨、渡口河气田和赵兰庄气田, 含硫化氢气田约占已开发气田的 78.6% , 其中卧龙河气田三迭系气藏最高硫化氢含量达 32% , 华北油田晋县赵兰庄气田硫化氢含量高达 92% 。

硫化氢是一种无色、剧毒、强酸性气体,一旦高含硫化氢气井发生井喷失控等造成含硫天然气泄露,可能导致灾难性的后果。曾经,某油田的一口油井,在试油作业起电缆时发生井喷失控,高浓度硫化氢气体大量喷出,致使7人死亡,数百人中毒,22.6万人大疏散。

由上面的事故可见,油气田含硫化氢天然气的意外释放事故,具有易发、频发、事故后果严重等特点。因此,了解、掌握天然气及硫化氢的基本知识、理化性质、毒理性质是预防硫化氢中毒事故的重要前提,可有效减少伤亡人数及经济损失。

第一节 天然气基本知识

天然气是指自然生成,在一定压力下蕴藏于地下岩层孔隙或裂隙中的,以低分子饱和烃为主的烃类气体和少量非烃类气体组成的低相对密度、低黏度的混合气体。天然气是一种高效优质的清洁能源,用途越来越广泛,需求不断增加。20世纪90年代以来,天然气的开发利用在世界能源结构中稳步上升,我国对天然气的开发和利用也不断增加。

一般而言,常规天然气中甲烷占绝大多数,乙烷、丁烷、戊烷、庚烷以上的烷

烃含量极少。此外,还含有少量的非烃气体,主要有硫化氢、二氧化碳、一氧化碳、氮气、氢气和水蒸气,以及硫醇、硫醚、二硫化碳、羟基硫、噻吩等有机硫化物,有时也含有微量的稀有气体,如氦、氩等。大多数天然气还存在微量的不饱和烃,如乙烯、丙烯、丁烯等。

一、天然气的分类

国内外学者从地质勘探角度,根据气体中硫化氢的含量提出了不同标准的分类方案。

从天然气净化和处理角度出发,根据不同的原则,有以下几种天然气的分类方法。

(一)按生成条件分类

1. 生物气

在尚未固结成岩石的现代沉积淤泥中,有机质在细菌的作用下,可生成以甲烷为主的天然气,俗称沼气。

2. 早期成岩气

沉积物中的有机质在其埋藏深度尚未达到生成石油深度以前,一部分腐殖型的有机质即可开始生成甲烷气。

3. 油型气

有机质进入生成石油深度以后,除大量生成石油外,同时也伴随着生成天然气。随着埋藏深度的不断增加,生成的天然气也逐渐增加,而生成的石油却逐渐减少,直到生成的全部都是干气,即甲烷气时,就停止了生油。

4. 煤层气

含有煤层的沉积岩层叫做煤系地层,煤层气就是指煤系地层在时间和温度的作用下生成的天然气,其主要成分是甲烷。从找油来说,煤层气不是勘探对象,但从寻找可燃气体为能源来说,煤层气也不应忽视,因为使用的手段、方法和形成气藏的地质条件大体都和找油、找油型气一样。

5. 无机成因的天然气

由火成岩或地热所产生的气体,如二氧化碳、甲烷、硫化氢等。

(二)按天然气的烃类组成分类

1. C_5 界定法——干、湿气的划分

干气:压力为 0.1MPa, 20℃ 条件下, 1m³ 井口天然气中 C_5 以上烃液含量低

于 13.5cm^3 的天然气。

湿气:压力为 0.1MPa , 20°C 条件下, 1m^3 井口天然气中 C_5 以上烃液含量高于 13.5cm^3 的天然气。

2. C_3 界定法——贫、富气的划分

贫气:每 1m^3 (标准状态下)井口流出物中, C_3 以上烃液含量低于 94cm^3 的天然气。

富气:每 1m^3 (标准状态下)井口流出物中, C_3 以上烃液含量高于 94cm^3 的天然气。

3. 按酸气含量分类

按酸气含量多少可把天然气分为酸性天然气和洁气。

酸性天然气是指含有显著量的硫化物和二氧化碳等酸性气体,需要进行净化处理才能达到管输标准或商品气气质标准的天然气。

洁气是指硫化物含量甚微或根本不含硫化物的天然气,不需要净化就可外输和利用。

由此可见酸性天然气和洁气的划分采取了模糊的判断依据,而具体的数值并无统一的标准。在我国,由于对二氧化碳的净化要求不严格,一般将硫含量为 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 作为界定指标,把硫含量高于 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 的天然气称为酸性天然气,把酸气含量高至一定程度的天然气称为高酸性天然气,否则为洁气。

二、天然气的性质

(一)密度与相对密度

在标准状态下,天然气相对密度一般为 $0.5\sim 0.7$;油田伴生气因重组分含量较高,相对密度可能大于 1,但绝大部分天然气均比空气轻。

(二)含水量和水露点

单位体积的天然气中所含水蒸气的质量称为天然气的含水量,单位为“ g/m^3 ”(标准状态下)。在一定的温度和压力下,一定体积的天然气所含的水蒸气量存在一个最大值。当含水量等于最大值时,天然气中的水蒸气达到饱和状态。饱和状态时的含水量称为天然气的饱和含水量。

在一定条件下,与天然气的饱和含水量对应的温度值称为天然气的水露点。含水量与温度和压力有关,在一定条件下,当含水量超过一定值(饱和)时,则形成水合物,会堵塞管道或压力表测压孔等。另外,液态水的存在,会加快管线腐蚀,故必须控制含水量。《天然气》(GB17820—1999)规定,气田油田采出经预处

理后通过管道输送的商品天然气,在天然气交接点的压力和温度条件下,天然气的水露点应比最低环境温度低 5°C 。

(三)热值

天然气的热值是其重要的热力学特性,广泛应用于科技及工程领域,在经营管理方面,同样具有十分重要的作用。一些发达国家均以燃气的热值作为销售定价的基础数据。一方面,政府通过立法监督燃气的热值,确保各类品种的燃气热值稳定;另一方面,各类用户都以燃气的热值作为生产成本计算的依据。因此,各发达国家在燃气应用方面都精确地控制燃气的热值,其政府也制定和颁布了该国的燃气热值标准计算方法。

我国由于历史原因一直以低热值作为燃气应用和计算的指标,城市燃气销售长久以来则一直以流量为基础,气价基本以低热值作参照制定。各类企业和商业行业用户,在成本管理的过程中也没有引入或建立以热值为基准的热平衡模式。《天然气》(GB17820—1999)只规定了天然气的高位发热量应大于 $31.4\text{MJ}/\text{m}^3$ 。

(四)着火温度

可燃气体与空气混合物在没有火源作用下被加热而引起自燃的最低温度即为着火温度。按照谢苗诺夫(Semenow N.)的理论,着火温度不是可燃混合物的物理常数,它与混合物和外部介质的换热条件有关。可燃气体在氧气中的着火温度一般比空气中的着火温度低 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。天然气在空气中的最低着火温度约为 530°C ,天然气的着火温度取决于其在空气中的浓度,也和天然气与空气的混合程度、压力、炉膛的尺寸以及天然气、空气的温度等因素有关。

(五)爆炸极限

可燃气体在空气中的浓度达到一定比例范围时,遇火源就会发生燃烧或爆炸,这个比例范围就称为爆炸极限。天然气的爆炸极限分为爆炸上限和爆炸下限。

当天然气中 CH_4 的含量大于 95% 时,天然气的爆炸浓度极限可直接选取 CH_4 的爆炸极限,为 5.0%~15.0%。

三、含硫天然气分布情况

高含硫天然气全球资源量巨大,据统计,仅北美以外地区的硫化氢含量大于 10% 的天然气储量就超过 $9.8\times 10^{12}\text{m}^3$,二氧化碳含量大于 10% 的天然气储量超

过 $18.23 \times 10^{12} \text{m}^3$ 。目前,全球已发现 400 多个具有工业价值的高含硫气田,主要分布在加拿大、美国、法国、德国、俄罗斯、中国等国家和中东地区。

加拿大是高含硫气田较多的国家,其储量占全国天然气总储量的 $1/3$ 左右,主要分布在落基山脉以东的内陆台地。阿尔伯达省有 30 多个高含硫气田,天然气中硫化氢的平均含量约为 9% 。如卡罗琳气田,硫化氢和二氧化碳含量分别为 35% 和 7% ;卡布南气田,硫化氢和二氧化碳含量分别为 17.7% 和 3.4% ;莱曼斯顿气田,硫化氢和二氧化碳含量分别为 $5\% \sim 17\%$ 和 $6.5\% \sim 11.7\%$;沃特棠气田,硫化氢和二氧化碳含量分别为 15% 和 4% 。这 4 个气田是加拿大典型的高含硫化氢和二氧化碳气田,探明储量近 $3000 \times 10^8 \text{m}^3$ 。

俄罗斯气田中含硫天然气探明储量接近 $5 \times 10^{12} \text{m}^3$,主要集中在阿尔汉格尔斯克州,分布于乌拉尔—伏尔加河沿岸地区和滨里海盆地,其中,奥伦堡气田可采储量近 $1.84 \times 10^{12} \text{m}^3$,气体组分中硫化氢和二氧化碳含量分别为 24% 和 14% 。

此外,美国、法国和德国等气田都探明有高含硫气田,典型的大型高含硫气田有美国的特尼谷卡特溪气田,探明天然气储量近 $1500 \times 10^8 \text{m}^3$;法国的拉克气田,探明天然气储量近 $3226 \times 10^8 \text{m}^3$;德国的南沃而登堡气田,探明天然气储量近 $400 \times 10^8 \text{m}^3$ 。

我国含硫天然气资源十分丰富,至 2007 年底,累计探明高含硫天然气储量已超过 $7000 \times 10^8 \text{m}^3$,约占探明总储量的 $1/6$,主要分布在四川盆地川东北地区 and 渤海湾盆地,如普光、罗家寨、渡口河气田和赵兰庄气藏等。

第二节 硫化氢的理化性质

一、硫化氢的浓度及相关概念

(一)硫化氢浓度单位

描述某种流体中的硫化氢浓度有以下三种方式。

1. 体积分数

硫化氢在某种流体中的体积比,单位为“ $\%$ ”或“ mL/m^3 ”,现场所用硫化氢监测仪器通常采用的单位是“ppm”, $1\text{ppm}=1\text{mL}/\text{m}^3$ 。

2. 质量浓度

硫化氢在单位体积混合物中的质量,常用“ mg/m^3 ”或“ g/m^3 ”表示,该单位为

我国的法定计量单位。

3. 硫化氢分压

在相同温度下,一定体积天然气中所含硫化氢单独占有该体积时所具有的压力。

(二)单位之间的换算关系

在 20℃ 下, $1\% = 14414 \text{ mg/m}^3$, $1 \text{ ppm} = 1.4414 \text{ mg/m}^3$ 。

硫化氢分压 = 硫化氢体积分数(%) × 总压力。

为了换算的方便,一般将这个关系取整为 $1 \text{ ppm} = 1.5 \text{ mg/m}^3$ 。这样就将国外相关标准的 10ppm 表示为 15 mg/m^3 , 20ppm 表示为 30 mg/m^3 。

(三)相关概念

1. 含硫化氢天然气

指天然气的总压等于或大于 0.4MPa,而且该天然气中硫化氢分压等于或大于 0.0003MPa;或硫化氢含量大于 75 mg/m^3 (50ppm) 的天然气。

2. 酸性天然气—油系统

含硫化氢天然气—油系统是否属于酸性天然气—油系统按有关条件划分。

(1) 当天然气与油之比大于 $1000 \text{ m}^3/\text{t}$ 时,按含硫化氢天然气的条件划分。

(2) 当天然气与油之比小于 $1000 \text{ m}^3/\text{t}$ 时:

若系统的总压力大于 1.8MPa,则按含硫化氢天然气的条件划分;

若系统的总压力等于或小于 1.8MPa,天然气中硫化氢分压大于 0.07MPa 或硫化氢体积分数大于 15% 时,则为酸性天然气—油系统。

(3) 阈限值(threshold limit value)

阈限值指几乎所有工作人员长期暴露都不会产生不利影响的某种有毒物质在空气中的最大浓度。硫化氢的阈限值为 15 mg/m^3 (10ppm)。阈限值为硫化氢检测的一级报警值。

(4) 安全临界浓度(safety critical concentration)

工作人员在露天安全工作 8 小时可接受的最高浓度。《海洋石油作业硫化氢防护安全要求》中硫化氢的安全危险临界浓度为 30 mg/m^3 (20ppm)。

说明:安全临界浓度,通常认为是允许的浓度,被认为所有工作人员在此浓度中暴露工作 8 小时能适应的环境,只是个别人敏感性较强,会感到不适。当人们失去嗅觉后,往往会产生错误的安全感。在有硫化氢的现场中,往往不易控制,且空气中含硫化氢的浓度有时变化是很快,为了人员的安全和健康,采取安全防护措施是适宜的。

(5)危险临界浓度(dangerous threshold limit value)

达到此浓度时,对健康产生不可逆转的或延迟性的影响。《海洋石油作业硫化氢防护安全要求》中硫化氢的危险临界浓度为 $150\text{mg}/\text{m}^3$ (100ppm)

说明:指在一定时间内,吸入此浓度的气体可导致死亡。

(6)可接受的上限浓度(ACC, acceptable ceiling concentration)

在每班 8 小时工作任意时间内,人员可以处于空气污染物低于该浓度的工作环境,但高于此时,应规定一个可承受的最高峰值和相应的时间。

(7)立即威胁生命和健康的浓度(IDLH, immediately dangerous to life and health)

有毒的、腐蚀性的、窒息性的物质,在大气中的浓度达到该浓度时,会立刻对生命产生威胁或对健康产生不可逆转的或延迟性的影响或影响人员逃生能力。

美国国家职业与健康安全协会推荐的硫化氢浓度 $450\text{mg}/\text{m}^3$ (300ppm), 二氧化硫 $270\text{mg}/\text{m}^3$ (100ppm), 氧气 16%。

(8)允许暴露极限(PEL, permissible exposure limit)

相关国家标准中规定的吸入暴露极限值。这些极限可以用 8 小时时间加权平均数(TWA)、最高限值或 15 分钟短期暴露极限(STEL)表示。PEL 可以变化,用户宜查阅相关国家标准的最新版本作为使用依据。

OSHA 推荐:20ppm 的硫化氢为可接受浓度上限,50ppm 为 8 小时中可接受的最高峰值。

ACGIH 推荐:10ppm(8 小时 TWA), 短期暴露极限是 15 分钟内平均达到 15ppm。每天短期暴露不能超过 4 次,而且两次之间的时间间隔要大于 60 分钟。对于外大陆架的油气生产操作,瞬间的暴露值超过 20ppm 时,要求使用符合美国内务部的矿业管理最终规定。

(9)呼吸区(breathing zone)

肩部正前方,直径在 15.24~22.68cm(6~9in)的半球形区域。

(10)封闭设施(enclosed facility)

说明:一个至少有 2/3 的投影平面被密闭的三维空间,并留有足够尺寸保证人员进入。对于典型建筑物,意味着 2/3 以上的区域有墙、天花板和地板。

(11)不良通风(nadequately ventilated)

通风(自然或人工)无法有效地防止大量有毒或惰性气体聚集,从而形成危险。

说明:这里指不良通风造成硫化氢浓度达到或超过 $15\text{mg}/\text{m}^3$ (10ppm)。

(12)就地庇护所(shelter-in-place)

让居民待在室内直至紧急疏散人员到来或紧急情况结束,避免暴露于有毒气体或蒸气环境中的公众保护措施。

说明:有害化学气体扩散后可能造成损害,指定就地庇护所让受到硫化氢泄

漏威胁人员临时性地停留在里面,等待救援。

二、硫化氢的理化性质

(一)硫化氢危险、有害特性表

硫化氢理化性质及危险有害特性如表 1-1 所示。

表 1-1 硫化氢危险、有害特性表

标识	中文名	硫化氢	英文名	Hydrogen sulfide
	化学式	H ₂ S	分子量	34
	ICSC 编号	0165	IMDG 规则页码	2151
	CAS 号	7783—06—4	RTECS 号	MX1225000
	UN 编号	1053	危险货物编号	21006
	EC 编号	016—001—00—4		
理化性质	外观与性状	无色有臭鸡蛋味气体。		
	溶解性	易溶于水、醇类、石油溶剂和原油中。		
	主要用途	用于化学分析,如鉴定金属离子。		
	熔点(℃)	—85.5	相对密度(水=1)	无资料
	沸点(℃)	—60.4	相对密度(空气=1)	1.19
	饱和蒸汽压(kpa)	2026.5(25.5℃)		
毒性及健康危害	临界温度(℃)	100.4	临界压力(MPa)	9.01
	接触限值	中国 MAC	10mg/m ³	
		前苏联 MAC	10mg/m ³	
		美国 TWA	OSHA 20ppm,28mg/m ³ [上限值]; ACGIH 10ppm,14mg/m ³ 。	
		美国 STEL	ACGIH15ppm,21mg/m ³	
	侵入途径	吸入,经皮吸收。		
	毒 性	LC ₅₀ :444ppm(大鼠吸入)		
健康危害	硫化氢为强烈的神经性毒物,对黏膜有强烈的刺激作用。 高浓度时可直接抑制呼吸中枢,引起迅速窒息而死亡。 长期接触低浓度的硫化氢,引起神衰征候群及神经紊乱等症 状。			

(续表)

燃烧爆炸危险性	燃烧性	易燃	建规火险等级	甲
	闪点(℃)	<-50	爆炸下限(V%)	4.3
	自燃温度(℃)	260	爆炸上限(V%)	46.0
	稳定性	稳定	燃烧产物	二氧化硫
	禁忌物	强氧化剂、碱类	聚合危害	不会出现
	危险特性	与空气混合能形成爆炸性混合物,在爆炸极限范围内遇明火、高热能引起燃烧爆炸。 若遇高热,容器内压增大,有开裂和爆炸的危险。		
	腐蚀性	硫化氢溶于水后形成弱酸,对金属的腐蚀形成有电化学腐蚀、氢脆和硫化物应力腐蚀开裂,以后两者为主,一般统称为氢脆破坏。 一般性的均匀腐蚀材料在硫化氢水溶液中发生电化学腐蚀,生成硫化铁腐蚀产物,这种腐蚀产物具有导电性能好、氢超电势小等特点,继而使基体构成一个十分活跃的电池,对基体继续腐蚀,此腐蚀产物和基体结合力差,易脱落,造成钢材减薄。 根据美国腐蚀工程师协会 MR-01-75 标准或《天然气地面设施抗硫化物应力开裂金属材料要求》(SY0599-1997),如果含硫天然气总压等于或大于 0.448MPa,硫化氢分压等于或大于 0.343kPa,就可能发生硫化物应力腐蚀开裂。		
	灭火方法	立即切断气源。 若不能立即切断气源,则不允许熄灭正在燃烧的气体。 喷水冷却容器,如果可能应将容器从火场移至空旷处。 采用雾状水、泡沫灭火器和二氧化碳灭火器等。		

注: ICSC(International Chemical Safety Card): 国际化学品安全卡顺序号;

CAS(Chemical Abstract Service): 美国化学文摘对化学物质登录检索服务号;

UN(United Nation): 联合国《关于危险货物运输建议书》对危险货物制定的编号;

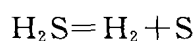
EC(European Community): 欧共同体《欧洲现有商业化学物质名录》中对物质的登录号;

IMDG(International Maritime Dangerous Goods): 国际海事组织编制的《国际海上危险货物运输规则》的危险货物信息页码;

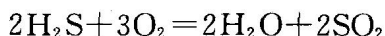
RTECS(Registry of Toxic Effects of Chemical Substances): 美国毒物登记系统注册登记号。

(二) 硫化氢分解性和燃烧性

(1) 硫化氢在较高温度时, 直接分解成氢气和硫。



(2)硫化氢化学性质不稳定,是一种可燃气体,点火时能在空气中燃烧。在空气充足的条件下,硫化氢能完全燃烧,发出淡蓝色的火焰,生成二氧化硫。若氧气不足,硫化氢不完全燃烧,生成水和单质硫。



在硫化氢中,硫处于最低化合价,是-2价,它能失去电子得到单质硫或高价硫的化合物。上述两个反应中,硫的化合价升高,发生氧化反应,硫化氢具有还原性。

硫化氢能使银、铜制品表面发黑。它与许多金属离子作用,可生成不溶于水或酸的硫化物沉淀。它和许多非金属作用生成游离硫。

第三节 硫化氢的毒性

一、硫化氢毒性简介

人吸入 LCLo:600ppm/30M,800ppm/5M;人(男性)吸入 LCLo:5700 $\mu\text{g}/\text{kg}$;大鼠吸入 LC50:444ppm;小鼠吸入 LC50:634ppm1 小时。

硫化氢主要经呼吸道吸收,进入体内一部分很快氧化为无毒的硫,硫酸盐和硫代硫酸盐等经尿排出;一部分游离的硫化氢则经肺排出,无体内蓄积作用。

低浓度的硫化氢气体能溶解于黏膜表面的水分中,与钠离子结合生成硫化钠。硫化钠对黏膜产生刺激,引起局部刺激作用,如眼睛刺痛、怕光、流泪、咽喉痒和咳嗽。

吸入高浓度的硫化氢可出现头昏、头痛、全身无力、心悸、呼吸困难、口唇及指甲青紫。严重者可出现抽筋,并迅速进入昏迷状态。常因呼吸中枢麻痹而致死。

人吸入 70~150 mg/m^3 浓度的硫化氢,2~5 分钟后嗅觉产生疲劳,不再闻到臭气,1~2 小时出现呼吸道及眼刺激症状。

人吸入 300 mg/m^3 浓度的硫化氢,6~8 分钟出现眼急性刺激症状,稍长时间接触引起肺水肿。

人吸入 760 mg/m^3 浓度的硫化氢,15~60 分钟发生肺水肿、支气管炎及肺炎,头痛、头昏、步态不稳、恶心、呕吐。

吸入 1000 mg/m^3 浓度的硫化氢,数秒钟很快出现急性中毒,呼吸加快后呼吸麻痹而死亡。

二、硫化氢中毒的发病机制

硫化氢是一种神经毒剂,亦为窒息性和刺激性气体。其毒作用的主要靶器官是中枢神经系统和呼吸系统,亦可伴有心脏等多器官损害,对毒作用最敏感的是脑和黏膜接触部位。硫化氢对黏膜的局部刺激作用系由接触湿润黏膜后分解形成的硫化钠以及本身的酸性所引起。对机体的全身作用为硫化氢与机体的细胞色素氧化酶及这类酶中的二硫键($-S-S-$)作用后,影响细胞色素氧化过程,阻断细胞内呼吸,导致全身性缺氧。由于中枢神经系统对缺氧最敏感,因而首先受到损害。但硫化氢作用于血红蛋白,产生硫化血红蛋白而引起化学窒息,仍认为是主要的发病机理。急性中毒早期,实验观察脑组织细胞色素氧化酶的活性即受到抑制,谷胱甘肽含量增高,乙酰胆碱酯酶活性未见变化。

硫化氢对主要器官的致病机理:

(1)血中高浓度硫化氢可直接刺激颈动脉窦和主动脉区的化学感受器,致反射性呼吸抑制。

(2)硫化氢可直接作用于脑:低浓度起兴奋作用;高浓度起抑制作用,引起昏迷、呼吸中枢和血管运动中枢麻痹。因硫化氢是细胞色素氧化酶的强抑制剂,能与线粒体内膜呼吸链中的氧化型细胞色素氧化酶中的三价铁离子结合,而抑制电子传递和氧的利用,引起细胞内缺氧,造成细胞内窒息。因脑组织对缺氧最敏感,故最易受损。

以上两种作用发生快,均可引起呼吸骤停,造成电击样死亡。在发病初如能及时停止接触,则许多病例可迅速和完全恢复,可能因硫化氢在体内很快氧化失活之故。

(3)继发性缺氧是由于硫化氢引起呼吸暂停或肺水肿等因素所致的血氧含量降低,可使病情加重,神经系统症状持久及发生多器官功能衰竭。

(4)硫化氢遇到眼和呼吸道黏膜表面的水分后分解,与组织中的碱性物质反应产生氢硫基、硫和氢离子、氢硫酸和硫化钠,并对黏膜有强刺激和腐蚀作用,引起不同程度的化学性炎症反应。加之细胞内窒息,对较深的组织损伤最重,易引起肺水肿。

(5)心肌损害,尤其是迟发性损害的机制尚不清楚。急性中毒出现心肌梗死样表现,可能由于硫化氢的直接作用使冠状血管痉挛,心肌缺血、水肿、炎性浸润及心肌细胞内氧化障碍所致。

急性硫化氢中毒致死病例的尸体解剖结果常与病程长短有关,常见脑水肿、肺水肿,其次为心肌病变。一般可见尸体明显发绀,解剖时发出硫化氢气味,血液呈流动状,内脏略呈绿色。脑水肿最常见,脑组织有点状出血、坏死和软化灶