

杨延美 林波 潘积鹏 周德才 强永和 张红艳 编著

硫化氢防护

培训教材 (第二版)



中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

硫化氢防护培训教材

(第二版)

杨延美 林 波 潘积鹏
周德才 强永和 张红艳 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要包括硫化氢基础知识、硫化氢监测与防护设备、硫化氢事故应急管理、硫化氢中毒现场急救、钻井作业硫化氢防护、井下作业硫化氢防护、含硫油气井生产和天然气处理硫化氢防护、石油加工涉硫作业硫化氢防护、特殊涉硫作业硫化氢防护、二氧化硫气体的性质与防护和硫化氢典型事故案例剖析等内容。本书具有较强的针对性、实用性和可操作性，可作为硫化氢作业环境从业人员进行硫化氢防护培训的专业教材，也可供相关专业技术及管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

硫化氢防护培训教材 / 杨延美等编著. —2 版. —北京: 中国石化出版社, 2011. 3
ISBN 978 - 7 - 5114 - 0843 - 3

I. ①硫… II. ①杨… III. ①油气钻井 - 硫化氢 - 防护 - 技术培训 - 教材 IV. ①TE28

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 043508 号

未经本社书面授权，本书任何部分不得被复制、抄袭，或者以任何形式或任何方式传播。版权所有，侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 11.25 印张 270 千字

2011 年 4 月第 2 版 2011 年 4 月第 4 次印刷

定价:30.00 元

前 言

油田企业的安全生产工作是一项系统工程，涉及油气勘探开发的全过程。随着石油天然气勘探开发力度的加大，由此带来的安全生产风险也在不断增加。以往全国相继发生过多起重、特大井喷(失控)、硫化氢中毒事故，不但给社会带来了严重的不良后果，同时也影响着石油天然气的生产安全。

油田企业硫化氢防护涉及钻井、测井、录井、试油(气)、修井、采油(气)、油气集输等作业环节。为使从业人员了解硫化氢危害特性、熟练掌握监测技术、人身安全防护设备使用等基本知识，提升从业人员事故预防和应急处置能力，我们结合油田企业近年来硫化氢防护培训的实际与需求，经过对胜利油田、中原油田、西南石油分公司、江苏油田等单位的广泛调研，编写了《硫化氢防护培训教材》。

该教材主要包括硫化氢基础知识、硫化氢监测与防护设备、硫化氢事故应急管理、硫化氢中毒现场急救、涉硫作业硫化氢防护、二氧化硫气体的性质与防护和硫化氢典型事故案例剖析等内容。该教材既可作为硫化氢作业环境从业人员进行硫化氢防护培训的专业教材，也可供相关专业技术及管理人员参考。

该教材主要依据《含硫化氢油气生产和天然气处理装置作业的推荐作法》(SY/T 6137—2005)、《含硫化氢油气井安全钻井推荐作法》(SY/T 5087—2005)、《含硫化氢油气井井下作业推荐作法》(SY/T 6610—2005)、《含硫油气田硫化氢监测与人身安全防护规程》(SY/T 6277—2005)等几个行业标准而编写的。该教材于2009年5月出版问世后，3次重印，得到了油田企业的广泛使用。这次应油田企业广大读者的要求，我们对原教材作一次全面修订。

本次修订，对其内容进行了充实，增加了石油加工涉硫作业硫化氢防护、二氧化硫防护等章节，补充了一些新规定、新案例，使本教材更加贴近硫化氢培训实际。但同时，我们还需提醒各培训单位及读者注意国家安全生产监督管理局近年相继颁布的《含硫化氢天然气井失控井口点火时间规定》(AQ 2016—2008)、《含硫化氢天然气井公众危害程度分级方法》(AQ 2017—2008)、《含硫化氢天然气井公众安全防护距离》(AQ 2018—2008)等相关专业标准。希望在培训实施及业务学习过程中，要充分结合本企业的实际情况对新标准进行把握和使用。

本教材由杨延美、林波、潘积鹏、周德才、强永和、张红艳编著。第一、二、三、四章由林波、潘积鹏、周德才执笔编写；第五、六、七章由强永和、张红艳、张合谦执笔编写；第八、九、十章由林波、潘积鹏、王海燕执笔编写；

第十一、十二章及附录由王磊、孔祥荣、张合谦执笔编写。完稿后，由林波、潘积鹏、强永和、张红艳分章节进行了修改，最后由刘钰教授统审，在此一并表示衷心的感谢。

本教材在编写及修订过程中参考了大量的文献书籍，汲取了诸多专家的研究成果。对此，编者在该书的参考文献中尽可能地做了列举。在此，谨向有关作者、编者表示深深的谢意，并向出版这些书刊、读物的出版社致敬。

限于编者水平，错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正，以便今后修订完善。

目 录

第一章 硫化氢基础知识	(1)
第一节 硫化氢的性质及危害	(1)
第二节 硫化氢的来源	(5)
第三节 硫化氢防护常用名词	(7)
第二章 硫化氢监测与防护设备	(10)
第一节 呼吸保护设备	(10)
第二节 硫化氢监测系统	(13)
第三节 硫化氢易泄漏危险部位的监测与设备配置	(17)
第三章 硫化氢事故应急管理	(21)
第一节 应急管理的基本要求及过程	(21)
第二节 应急预案的基本内容	(22)
第三节 应急处置程序	(23)
第四节 事故应急救援	(30)
第四章 硫化氢中毒现场急救	(33)
第一节 人体生理指标与作业准备	(33)
第二节 现场救护程序	(34)
第三节 转移搬运技术	(37)
第四节 心肺复苏术	(38)
第五章 钻井作业硫化氢防护	(43)
第一节 地质及工程设计要求	(43)
第二节 井场及设备布置	(44)
第三节 设备材质及井控设备	(45)
第四节 硫化氢监测及个体防护	(46)
第五节 钻井作业基本的安全管理要求	(48)
第六节 含硫油气井钻井作业程序	(51)
第六章 井下作业硫化氢防护	(56)
第一节 上修前技术交底与井史、井场调查	(56)
第二节 施工方案与应急预案	(57)
第三节 上修后开工前的井控及有毒有害气体的防护准备	(58)
第四节 施工中的井控及有毒有害气体的防护要求	(59)
第七章 含硫油气井生产和天然气处理硫化氢防护	(67)
第一节 设计要求	(67)
第二节 气井生产的管理	(69)
第八章 石油加工涉硫作业硫化氢防护	(73)
第一节 炼化企业硫化氢气体的来源	(73)

第二节	采样作业硫化氢防护	(75)
第三节	脱水排凝硫化氢防护	(75)
第九章	特殊涉硫作业硫化氢防护	(77)
第一节	进入受限空间硫化氢防护	(77)
第二节	管线解堵作业安全管理	(81)
第三节	酸化压裂作业安全管理	(82)
第十章	二氧化硫气体的性质与防护	(85)
第一节	二氧化硫的物化特性	(85)
第二节	二氧化硫的来源及危害	(86)
第三节	二氧化硫呼吸保护及监测设备	(89)
第十一章	硫化氢事故案例剖析	(94)
案例一	“12·23”重庆开县硫化氢中毒事故	(94)
案例二	“10·27”某油田分包商人身伤亡事故	(95)
案例三	“7·12”某石化公司承包商硫化氢中毒死亡事故	(97)
案例四	“8·27”某石化分公司硫化氢泄漏中毒事故	(98)
案例五	“10·12”某油田井下作业公司硫化氢中毒事故	(99)
案例六	“5·11”某石化硫化氢中毒事故	(100)
案例七	某造纸硫化氢中毒事故	(101)
案例八	“3·22”温泉4井硫化氢串层中毒事故	(102)
案例九	“3·24”山东某石油化工分公司硫化氢泄漏事故	(103)
案例十	“1·1”山西省太原某化工有限公司硫化氢中毒事故	(104)
案例十一	“1·9”重庆某化学原料有限公司硫化氢中毒窒息事故	(105)
案例十二	“5·31”青岛某宾馆重大硫化氢中毒事故	(105)
案例十三	“9·1”扬州硫化氢中毒事故	(106)
案例十四	“9·28”赵县硫化氢中毒事故	(107)
案例十五	硫化氢腐蚀钻具断落事故	(107)
案例十六	洗井过程中硫化氢中毒事故	(108)
案例十七	塔中某井完井试油过程中的硫化氢溢出事故	(109)
附录一	相关行业标准	(111)
一、SY/T 6137—2005《含硫化氢的油气生产和	天然气处理装置作业的推荐作法》	(111)
二、SY/T 5087—2005《含硫化氢油气井安全钻井推荐作法》	(118)	
三、SY/T 6610—2005《含硫化氢油气井井下作业推荐作法》	(121)	
四、SY/T 6277—2005《含硫油气田硫化氢监测与人身安全防护规程》	(127)	
附录二	企业相关规章制度	(133)
一、中国石化硫化氢防护安全管理规定	(133)	
二、中海油硫化氢安全程序	(142)	
三、中国石化防止硫化氢中毒十条规定	(146)	
附录三	国家安全生产监督管理总局有关文件	(147)
一、国家安全生产监管总局关于加强高压油气田井控管理和		

防硫化氢中毒工作的意见	(147)
二、国家安全监管总局关于今年以来发生的硫化氢中毒因盲目施救造成 伤亡扩大事故情况的通报	(149)
三、中国石油化工集团公司石油与天然气井井控管理规定(摘要)	(153)
四、国家安全监管总局劳动保障部 关于近期两起中毒事故的通报	(156)
五、国家安全监管总局 关于云南省昆明市安宁齐天化肥有限公司 “6·12”硫化氢中毒事故的通报	(160)
复习题	(162)
参考文献	(170)

第一章 硫化氢基础知识

硫化氢(H_2S)是易致人死亡的有毒气体,其毒性仅次于氰化氢气体。一旦高含硫化氢气体井发生井喷失控,将导致灾难性的后果。

1993年9月,华北油田的赵48井,在试油作业起电缆时,诱发井喷,高浓度硫化氢气体大量喷出,致使7人死亡,数百人中毒,造成22.6万人大疏散。

1992年4月,四川的垫25井井喷失控,喷出的硫化氢气体迫使方圆数公里百姓弃家逃难。威远23井,富含硫化氢气体,下入7"(N—80)的技术套管作业人员因对丝扣连接强度不放心,擅自在连接处用电焊加固,由于井口压力大,很快就将焊口憋破,井口被抬起,引起爆炸着火,火焰高达100m,3min后井架被烧倒。大火烧了44天,经济损失损失达亿元。

1997年一月,中原油田采油三厂在管道清洗中产生硫化氢气体,造成3人中毒死亡。

1997年11月,新疆某采油厂稀油作业3号站,在进行管线酸洗清水顶替过程中,由于管线破裂而泄漏,在露天情况下,3名现场巡线职工在距破口15m处中毒死亡,其他人员乘车前去察看,5人相继中毒,到次日0:30,7人死亡,1人深度中毒。

1998年3月,四川温泉—4井,在川东开江县钻至1700m时发生溢流后关井,因表层套管下得浅,井内的硫化氢气体窜入煤矿,造成煤矿职工11人死亡,34人受伤,25口煤井停产。

2003年12月重庆开县川东罗家16H井发生井喷造成243人硫化氢中毒死亡,数千人中毒,22.6万群众连夜紧急疏散。

石油、天然气中硫化氢气体是客观存在的。我国目前一些正开发的高硫化氢天然气田(藏)天然气中 H_2S 含量均大于 $1000mg/m^3$,如威远气田、卧龙河气田嘉陵江组气藏和中坝气田雷口坡组气藏, H_2S 最高含量分别为 $52988mg/m^3$ 、 $491490mg/m^3$ 和 $204607mg/m^3$ 。近年来发现渡口河气田硫化氢最高含量达 $523620mg/m^3$ (渡5井)。四川盆地“十五”期间探明天然气中有990亿立方米为高含硫化氢。硫化氢气体不仅严重威胁着人们的生命安全,而且还会给企业造成严重的经济财产损失,影响企业的生产安全和安全发展。因此,为确保人身安全,杜绝硫化氢事故的发生,就必须了解硫化氢气体的性质、来源和危害,编制、实施硫化氢事故应急预案,掌握预防硫化氢中毒的基本方法及现场急救知识。

第一节 硫化氢的性质及危害

硫化氢(H_2S)是一种剧毒、无色(透明),比空气重的气体。硫化氢(H_2S)分子是由两个氢原子和一个硫原子组成,它的相对分子质量为34.08。 H_2S 分子结构成等腰三角形,S—H键长为134 μm ,键角为 92° ,如图1-1所示。

一、硫化氢的性质

硫化氢(H_2S)的物理化学性质应从颜色、气味、密度、爆炸极限、可燃性、可溶性和沸点等七个主要方面加以了解。

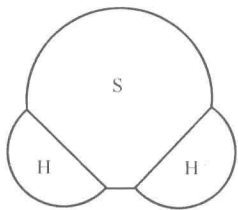


图 1-1 H₂S 分子结构示意图

(1) 颜色 硫化氢是无色、剧毒、酸性气体，人的肉眼看不见。这就意味着用眼睛无法判断其是否存在。因此，这种气体就变得更加危险。

(2) 气味 硫化氢有一种特殊的臭鸡蛋味，即使是低浓度的硫化氢，也会麻痹人的嗅觉神经，高含量时反而闻不到似臭鸡蛋的气味。因此绝对不能靠嗅觉来检测硫化氢的存在与否。

(3) 密度 硫化氢是一种比空气重的气体，其相对密度为 1.189 (15℃, 0.10133MPa)。因此它存在于地势低的地方，如地坑、地下室、圆井里。如果发现处在被告知有硫化氢存在的地方，那么就应立刻采取自我保护措施。只要有可能，都要在上风向、地势较高的地方工作。

(4) 爆炸极限 当硫化氢气体与空气或氧气混合，比例在 4.3% ~ 46% 就会爆炸。因此可能有硫化氢气体存在的作业现场应配备硫化氢测报仪。

(5) 可燃性 完全干燥的硫化氢在室温下不与空气中的氧气发生反应，但点火时能在空气中燃烧。钻井、井下作业放喷时燃烧，燃烧率仅为 86% 左右。硫化氢燃烧时产生蓝色火焰，并产生有毒的二氧化硫气体。二氧化硫气体会损伤人的眼睛和肺。

在空气充足时，硫化氢燃烧生成 SO₂ 和 H₂O。



若空气不足或温度较低时，则生成游离态的 S 和 H₂O。



这表明 H₂S 气体在高温下显示有一定的还原性。

(6) 可溶性 硫化氢气体能溶于水、乙醇及甘油中，在常温常压下 (20℃、一个大气压)，1 体积的水中可溶解 2.6 体积硫化氢气体，生成的水溶液称为氢硫酸。氢硫酸比硫化氢气体具有更强的还原性，易被空气氧化而析出硫，使溶液变浑浊，在酸性溶液中，硫化氢能使 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺，Br₂ 还原为 Br⁻，I₂ 还原为 I⁻，MnO₄⁻ 还原为 Mn²⁺，Cr₂O₇²⁻ 还原为 Cr³⁺，HNO₃ 还原为 NO₂，而它本身通常被氧化为单质硫，当氧化剂过量很多时，H₂S 还能被氧化为 SO₄²⁻，有微量水存在的 H₂S 能使 SO₂ 还原为 S。



硫化氢能在液体中溶解，这就意味着它能存在于某些存放液体 (包括水、油、乳液和污水) 的容器中。硫化氢的溶解度与温度、气压有关。只要条件适当，轻轻地振动含有硫化氢的液体，可使硫化氢气体挥发到大气中。

(7) 沸点 液态硫化氢的沸点很低，因此我们通常接触到的是气态的硫化氢，其沸点为 -60.2℃，熔点为 -82.9℃。

二、硫化氢的暴露极限

1. 硫化氢浓度的描述

硫化氢浓度的描述一般有两种方式：一是体积浓度，也就是硫化氢在气体中的体积分数，用 ppm 表示，1ppm = 1/1000000；二是质量浓度，即硫化氢在 1m³ 气体中的质量数，用 mg/m³ 表示。硫化氢气体在标准状况下 1ppm 约等于 1.5mg/m³。

2. 硫化氢的暴露极限

硫化氢是一种剧毒气体，与它接触可以使人从极微弱的不舒适到死亡。我国石油勘探开

发过程中对硫化氢的暴露限制作了相应的规定，这些规定对保护工作人员的生命安全是十分重要的。

(1) $15\text{mg}/\text{m}^3$ (10ppm) 几乎所有工作人员长期暴露在此浓度以下工作都不会产生不利影响的上限值，即阈值。二氧化硫的阈值为 $5.4\text{mg}/\text{m}^3$ (2ppm)。

(2) $30\text{mg}/\text{m}^3$ (20ppm) 工作人员暴露安全工作 8h 可接受的硫化氢最高浓度，即安全临界浓度。

(3) $150\text{mg}/\text{m}^3$ (100ppm) 硫化氢达到此浓度时，对生命和健康会产生不可逆转的或延迟性的影响，即危险临界浓度。

(4) $450\text{mg}/\text{m}^3$ (300ppm) 硫化氢达到此浓度会立即对生命造成威胁，或对健康造成不可逆转的或滞后的不良影响，或将影响人员撤离危险环境的能力，即对生命或健康有即时危险的浓度。

三、硫化氢对人体的危害

硫化氢的毒性，几乎与氰化氢同样剧毒，较一氧化碳的毒性大五至六倍。全世界每年都有人因硫化氢中毒而死亡，硫化氢中毒已成为职业中毒杀手。在我国硫化氢中毒死亡仅次于一氧化碳，占到第二位。

硫化氢是一种神经毒气，亦为窒息性和刺激性气体。其毒作用的主要靶器是中枢神经系统和呼吸系统，亦可伴有心脏等多器官损害，对中毒作用最敏感的组织是脑和黏膜接触部位。一个人对硫化氢的敏感性随其与硫化氢接触次数的增加而减弱，第二次接触就比第一次危险，依次类推。硫化氢被吸入人体，首先刺激呼吸道，使嗅觉钝化、咳嗽，严重时将其灼伤；其次，刺激神经系统，导致头晕，丧失平衡，呼吸困难，心跳加速，严重时心脏缺氧而死亡。硫化氢进入人体，将与血液中的溶解氧产生化学反应。当硫化氢浓度极低时，将被氧化，对人体威胁不大，而浓度较高时，将夺去血液中的氧，使人体器官缺氧而中毒，甚至死亡。如果吸入高浓度(一般 300ppm 以上)硫化氢，中毒者会迅速倒地，失去知觉，伴剧烈抽搐，瞬间呼吸停止，继而心跳停止，这被称为“闪电型”死亡。此外，硫化氢中毒还可引起流泪、畏光、结膜充血、水肿、咳嗽等症状。中毒者也可表现为支气管炎或肺炎，严重者可出现肺水肿、喉头水肿、急性呼吸综合征，少数患者可有心肌及肝脏损害。吸入低浓度硫化氢也会导致以下症状：疲劳、眼痛、头痛、头晕、兴奋、恶心和肠胃反应、咳嗽、昏睡。

1. 硫化氢进入人体的途径

硫化氢只有进入人体并与人体的的新陈代谢发生作用后，才能对人体造成伤害。硫化氢主要通过三个途径进入人体：

- (1) 通过呼吸道吸入
- (2) 通过皮肤吸收
- (3) 通过消化道吸收

硫化氢主要从呼吸道吸入，只有少量经过皮肤和胃肠进入人体。

2. 硫化氢对人体造成的主要损害

(1) 中枢神经系统损害

① 接触较高浓度硫化氢后可出现头痛、头晕、乏力、供给失调，可发生轻度意识障碍。常先出现眼和上呼吸道刺激症状。

② 接触高浓度硫化氢后以脑病表现显著，出现头痛、头晕、易激动、步态蹒跚、烦躁、

意识模糊、谵妄、癫痫样抽搐可呈全身性强直痉挛等；可突然发生昏迷；也可发生呼吸困难或呼吸停止后心跳停止。

③ 接触极高浓度硫化氢后可发生电击样死亡，即在接触后数秒或数分钟内呼吸骤停，数分钟后可发生心跳停止；也可立即或数分钟内昏迷，并呼吸骤停而死亡。死亡可在无警觉的情况下发生，当察觉到硫化氢气味时嗅觉立即丧失，少数病例在昏迷前瞬间可嗅到令人作呕的甜味。死亡前一般无先兆症状，出现呼吸深而快，随之呼吸骤停。

(2) 呼吸系统损害

可出现化学性支气管炎、肺炎、肺水肿、急性呼吸窘迫综合征等。少数中毒病例以肺水肿的临床表现为主，而神经系统症状较轻。可伴有眼结膜炎和角膜炎。

(3) 心肌损害

在中毒病例中，部分病例可发生心悸、气急、胸闷或心绞痛样症状，少数病例在昏迷恢复、中毒症状好转 1 周后发生心肌梗塞一样的表现。心电图呈急性心肌梗死一样的图形，但可很快消失。其病情较轻，病程较短，治愈后良好，诊疗方法与冠状动脉粥样硬化性心脏病所致的心肌梗塞不同，故考虑为弥漫性中毒性心肌损害。心肌酶谱检查可有不同程度异常。

3. 硫化氢环境下对人体健康的影响

通常，当大气中的硫化氢含量达到 0.13ppm 时，有明显的臭蛋味，随浓度的增加臭蛋味增加；当浓度超过 $30\text{mg}/\text{m}^3$ (20ppm) 时，由于嗅觉神经麻痹，臭味反而不易嗅到。急性中毒时多在事故现场发生昏迷，其程度因接触硫化氢的浓度和时间而异，偶可伴有或无呼吸衰竭。部分病例在脱离事故现场或转送医院途中即可复苏。到达医院时仍维持生命特征的患者，如无缺氧性脑病，多数恢复较快。昏迷时间较长者在复苏后可有头痛、头晕、视力或听力减退、定向障碍、共济失调或癫痫样抽搐等，绝大部分病人可完全恢复(曾有报道 2 例发生迟发性脑病，均在深昏迷 2 天后复苏，分别于 1.5 天和 3 天后再次昏迷，又分别于 2 周和 1 月后复苏)。

下列是不同浓度的硫化氢气体及其对人体的影响：

(1) $0.195\text{mg}/\text{m}^3$ (0.13ppm) 可以闻到有明显难闻的气味，达到 $6.9\text{mg}/\text{m}^3$ (4.6ppm) 时就非常明显，随浓度的增加，嗅觉就会疲劳，气体不再能通过气味来辨别。

(2) $15\text{mg}/\text{m}^3$ (10ppm) 有令人讨厌的气味，眼睛可能受到刺激，为标准中的阈限值。

(3) $22.5\text{mg}/\text{m}^3$ (15ppm) 美国政府工业卫生专家公会推荐的 15min 短期暴露范围平均值。

(4) $30\text{mg}/\text{m}^3$ (20ppm) 在暴露 1h 或更长长时间后，眼睛有灼烧感，呼吸道受到刺激，暴露安全工作 8 小时可接受的上限值。

(5) $75\text{mg}/\text{m}^3$ (50ppm) 暴露 15min 或 15min 以上的时间后嗅觉就会丧失。如果时间超过 1h，可能导致头痛、头晕和(或)摇晃。超过 $75\text{mg}/\text{m}^3$ (50ppm) 将会出现肺水肿，也会对人的眼睛产生严重刺激或伤害。

(6) $150\text{mg}/\text{m}^3$ (100ppm) 3 ~ 15min 就会出现咳嗽、眼睛受刺激和失去嗅觉。在 5 ~ 20min 过后，呼吸就会变样、眼睛就会疼痛并昏昏欲睡，在 1h 后就会刺激喉道。如果不撤离危险区就会面临失去生命的危险。

(7) $450\text{mg}/\text{m}^3$ (300ppm) 有明显的结膜炎和呼吸道刺激，立即危害生命和健康。

(8) $750\text{mg}/\text{m}^3$ (500ppm) 短期暴露后就会不省人事，如果不迅速处理就会停止呼吸。头晕、失去理智和平衡感。应迅速进行人工呼吸和(或)心肺复苏。

(9) $1050\text{mg}/\text{m}^3$ (700ppm) 意识快速丧失, 如果不迅速营救, 呼吸就会停止并导致死亡。必须立即采取人工呼吸和(或)心肺复苏。

(10) $1500\text{mg}/\text{m}^3$ (1000ppm)以上 知觉立刻丧失, 将会产生永久性的脑伤害或脑死亡。必须迅速进行营救, 应用人工呼吸和(或)心肺复苏。

四、硫化氢对环境的污染

全世界每年估计进入大气的硫化氢约 1 亿吨左右, 人为产生(工厂泄漏、释放等)每年约 300 万吨。硫化氢在大气中很快被氧化为 SO_2 , 致使局部区域大气中 SO_2 浓度升高, 对人和动植物产生伤害作用。 SO_2 在大气中氧化成二价硫酸根离子是形成酸雨和降低能见度的主要原因。水中含有硫化氢除了发臭外, 对混凝土和金属都有侵蚀作用。水中的硫化氢含量超过 $0.5 \sim 1.0\text{mg}/\text{L}$ 时, 对鱼类有害。

五、硫化氢对石油开发设备装置及配套工具的腐蚀

硫化氢溶于水形成弱酸, 对金属的腐蚀形式有电化学失重腐蚀、氢脆和氢损伤, 以后两者为主, 一般统称为氢脆破坏。氢脆破坏往往造成井下管柱的突然断落, 地面管汇和仪表的爆破, 井口装置的破坏, 甚至发生严重的井喷失控或着火事故。

在地面设备、井口装置、井下工具中, 都有橡胶、浸油石墨、石棉绳等非金属材料制作的密封件。它们在硫化氢环境中使用一定时间后, 橡胶会产生鼓泡胀大, 失去弹性; 浸油石墨及石棉绳上的油被溶解而导致密封件的失效。

第二节 硫化氢的来源

硫化氢是动物有机物或植物等由于细菌作用腐烂而生成。在原油和天然气及下水道、污水、沼泽中, 在各种工业和生物生产过程中, 有的甚至在船舱、矿坑、制浆厂、沼泽地、下水道、粪池、橡胶合成、煤气制取等地方, 也会发现硫化氢气体。目前有 70 多种职业有可能接触到硫化氢。在石油勘探开发的钻井、井下、采油采气、油气集输以及炼制等作业环节都有硫化氢气体存在。

一、钻井施工中硫化氢气体的来源

对于油气井中硫化氢的来源可归结于以下几个方面:

- (1) 热作用于油层时, 石油中的有机硫化物分解, 产生出硫化氢。
- (2) 石油中的烃类和有机质通过储集层水中的硫酸盐的高温还原作用而产生硫化氢。
- (3) 通过裂缝等通道, 下部地层中硫酸盐层的硫化氢上窜而来。
- (4) 某些钻井液处理剂在高温热分解作用下, 产生硫化氢。

二、井下作业施工中硫化氢气体的来源

对于含硫化氢油气井, 井下作业时循环洗井、循环压井、抽吸排液、放喷排液都会释放出硫化氢气体, 所以循环罐、油罐和储液罐周围有可能存在硫化氢气体超标。这是由于液体的循环、自喷或抽吸井内的液体进入罐中造成的。

特别值得注意的是油罐的顶盖、计量孔盖和封闭油罐的通风管, 都是硫化氢向外释放的

途径。在井口、压井液、放喷管、循环泵、管线中也可能有硫化氢气体。

另外，通过修井与修井时流入的液体，硫酸盐产生的细菌可能会进入以前未被污染的地层。这些地层中的细菌的增长作为它们生命循环的一部分，将从硫酸盐中产生硫化氢。这个事实已经在那些未曾有过硫化氢的气田中被发现。

三、采油采气作业时硫化氢气体的来源

在采油采气作业中，以下场所或装置可能有硫化氢气体的泄漏：

- (1) 水、油或乳化剂的储藏罐。
- (2) 用来分离油和水及乳化剂和水的分离器。
- (3) 空气干燥器。
- (4) 输送装置、集油罐及其管道系统。
- (5) 用来燃烧酸性气体的放空池和放空管汇。
- (6) 提高石油回收率也可能产生硫化氢气体。
- (7) 装载场所。油罐车一连数小时地装油，装卸管线时管理不严，司机没有经过专门培训，而引起硫化氢气体泄漏。
- (8) 计量站调整或维修仪表。
- (9) 气体输入管线系统之前，用来提高空气压力的空气压缩机。

四、酸洗作业时硫化氢气体的来源

酸洗输油输气管道时也可产生硫化氢气体。酸洗一个高 30.48m、直径 1.83m 的容器时，约 0.45kg 的硫化铁将产生含量大约为 $2250\text{mg}/\text{m}^3$ (1500ppm) 的硫化氢。在对地层的酸化或酸压时，地层中的某些含硫的矿石如硫化亚铁与酸液接触也会产生硫化氢。

注水作业时，注入作业液中的硫酸盐被细菌及微生物分解后，造成对地层的污染，在地层中产生硫化氢气体，使硫化氢的含量增加。

五、石油加工企业硫化氢气体的来源

石油加工企业硫化氢主要来源于：

- (1) 原始有机质转化为石油和天然气的过程中会产生硫化氢。
- (2) 在石油加工过程中，硫化氢一般是以杂质形式存在于原料中或以反应产物的形式存在于产品中。
- (3) 硫化氢也可能来自辅助作业或检维修过程，例如用酸清洗含有 FeS 的容器，发生酸碱反应生成硫化氢；或将酸排入含硫废液中，发生化学反应生成硫化氢。
- (4) 水池管道中长期注入含氧水(如海水、含盐水、地下水)，在注入过程中由于硫酸盐还原菌的作用，会导致水池中的溶液“酸化”而产生硫化氢。

石油加工业硫化氢中毒而发生的职业岗位有稳定脱硫、脱硫醇、预加氢精制、重整加氢精制、延迟焦化、烷基化加成、烷基化分馏、制氢脱硫、汽油加氢精制、汽油精制分离、加氢处理、液态烃脱硫、瓦斯脱硫、胺液闪蒸、酸性气燃烧、硫黄捕集转化、石蜡加氢精制、煤气脱硫脱氧。

以河南油田南阳石蜡精细化工厂为例，硫化氢主要分布在新联合车间、丙烷车间、加氢与调合车间、供水车间、动力车间。具体情况如下：

(1) 常压塔顶油气分离容器 V03 分离出来的气体含有硫化氢, 常压塔顶油气分离容器 V03 分离出来的气体主要成分是甲烷气, 在甲烷气中混合有硫化氢。硫化氢是在常压蒸馏过程中, 原油中含有的混合硫, 经过加热炉的加热裂解硫化氢生成, 在蒸馏过程中因硫化氢比较轻, 随着混合油中的轻组分上升到塔顶分离容器 V03 分离出来。这部分气体进入常压炉作为燃料进行燃烧。

(2) 减压塔顶气含有硫化氢, 减压塔顶气主要成分也是甲烷气, 减压塔顶气主要是减压塔抽真空泵抽真空时, 抽出来的气体, 这部分气体中混合有硫化氢。硫化氢是在减压蒸馏过程中, 常减压塔底抽出的塔底油作为减压塔原料中含有硫化物, 经过减压加热炉的加热裂解硫化氢生成, 在减压内因硫化氢比较轻, 随着混合油中的轻组分上升到塔顶, 经过抽真空泵抽出送到常压加热炉作为燃料燃烧。

(3) 污水汽提塔顶酸性气含有硫化氢, 污水汽提塔主要是处理常减压装置、催化装置生产时产生的污水, 因污水含有硫化氢, 氨氮对环境有害的物质, 不能向外排放, 必须在生产装置内处理完后达标排放, 在处理中污水汽提塔含有硫化氢的污水从塔上部向下流, 从塔下面给的蒸汽进行汽提, 硫化氢就慢慢上升到塔顶, 塔顶 H_2S 气体经过脱水后送入焚烧炉中在 $860^{\circ}C$ 燃烧。

(4) 吸收塔顶中干气含有硫化氢, 主要是在催化加工过程中, 催化原料中混合硫化物, 在反应裂化过程中生产的硫化氢经过吸收塔分离吸收塔顶的气体中就含有硫化氢。这部分气体作为全厂的加热炉的燃料进行燃烧。

(5) 碱渣处理装置硫化氢主要集中在中和水存储罐顶气中。碱渣处理装置主要是将蒸馏、催化生产中用以精制产品的废碱液, 用酸进行中和合格后送到污水处理厂。污水处理厂进一步处理达到环保要求后外排, 在处理过程中, 因酸碱进行中和时反应过程比较复杂就产生了含有 H_2S 的中和水, 中和水在储罐中存储时就从罐顶冒出。

(6) 丙烷车间减黏裂化装置在生产过程中, 原料伴沥青经加热到 $430 \sim 440^{\circ}C$ 进行裂解反应, 其中内含的硫化物反应后生成硫化氢, 从分馏塔 T4102 顶馏出经冷凝冷却(E4102)后进入减黏回流罐 V4102, 大部分跟随减黏瓦斯被送至加热炉 F4101 作燃料烧掉, 少部分随减黏轻污油送往罐区。

(7) 供水车间硫化氢分布主要集中在以下部位:

——BAF 装置: 来水源于碱渣酸化装置, 产生于加酸后的含硫污水。

——污水 1[#]提升泵站: 主要来自新联合车间。含硫污水来源于常减压塔顶, 减塔顶回流罐切水; 催化裂化分馏塔顶回流罐切水, 催化富气水洗水, 液态烃罐脱水, 稳定塔顶油气分离器等。

——污水 5[#]提升泵站: 源自气柜换水时排出含硫污水(不定期)。

(8) 动力车间硫化氢主要产生在锅炉燃煤环节, 锅炉燃煤中含硫, 燃烧后产生的烟气含有二氧化硫。

第三节 硫化氢防护常用名词

1. 阈限值

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 10ppm ; SO_2 的阈限值为 2ppm 。

此浓度也是硫化氢监测的一级报警值。

2. 安全临界浓度

工作人员在露天安全工作可接受的某种有毒物质在空气中的最大浓度。硫化氢的安全临界浓度为 20ppm，达到此浓度，现场作业人员必须佩戴正压式空气呼吸器。

此浓度也是硫化氢监测的二级报警值

3. 危险临界浓度

对生命和健康会产生不可逆转的或延迟性的影响的某种有毒物质在空气中的最大浓度。硫化氢的危险临界浓度为 100ppm。

达到此浓度，现场作业人员应按预案立即撤离现场。

此浓度也是硫化氢监测的三级报警值

4. 含硫化氢天然气

指天然气的总压等于或大于 0.4MPa，而且该气体中硫化氢分压等于或高于 0.0003MPa；或硫化氢含量大于 50ppm 的天然气。

5. 呼吸区

肩部正前方直径在 15.24 ~ 22.86cm 的半球形区域。

6. 硫化氢连续监测设备

能连续测量并显示大气中硫化氢浓度的设备。图 1-2 为硫化氢连续监测设备和数据接收装置。

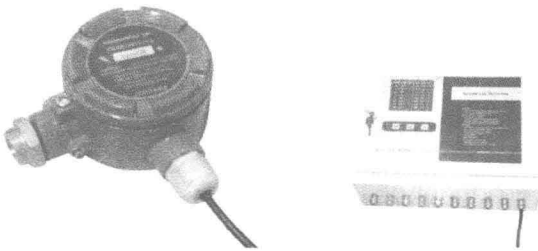


图 1-2 硫化氢连续监测设备和数据接收装置

7. 封闭设施

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，要求 2/3 以上的区域有墙、天花板和地板。

8. 基本人员

进行正确的、谨慎的安全操作所需要的人员以及对硫化氢和 SO₂ 状况进行有效控制所需的人员。

9. 不良通风

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。

10. 现场避难所

指通过让居民呆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。图 1-3、图 1-4 分别为中国及加拿大现场避难所标志。



图 1-3 国内的现场避难所标志



图 1-4 加拿大使用的现场避难所标志

11. 危险性告知(员工知情权)

企业所有员工应经常了解和掌握所在环境危险性的基本情况。

业主或生产经营单位应按照硫化氢的内容发布所发生的危险情况及危险程度和要求。

12. 公众知晓权

作业场所附近的居民对紧急情况下生产设施向环境释放有毒物质有知情权。业主或生产经营单位应按照有关的规定向政府有关部门报告。

13. 危险废弃物处理

油气作业中,对某些危险废弃物品(如果有)的清除、处理、储存和丢弃应符合有关规范和政府法令的要求。

14. 人员培训

涉及潜在硫化氢或 SO_2 的油气开采区域的生产经营单位应警示所有人员(包括雇主、服务公司和承包商)作业过程中可能出现硫化氢的大气浓度超过 10ppm、 SO_2 的大气浓度超过 2ppm 的情况。在硫化氢或 SO_2 浓度可能会超过规定值的区域工作的所有人员在开始工作前都应接受培训。

15. 硫化氢作业

指在油气勘探开发作业和生产工艺过程中,存在或可能产生硫化氢的作业。

16. 硫化氢作业人员

指所有准备或已经进入含硫化氢区域施工或生产工艺的管理人员、专业技术人员、现场作业人员和现场监督等。