

石油作业 防硫化氢技术

胜利石油管理局钻井职工培训中心 编

中国石油大学出版社

The background of the cover features a teal-tinted photograph of several oil derricks or drilling rigs in an industrial setting. The derricks are silhouetted against a lighter, overcast sky. The overall aesthetic is professional and technical.

SHIYOU ZUOYE FANGLIUHUAQING JISHU

石油作业

防硫化氢技术

胜利石油管理局钻井职工培训中心 编

中国石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

石油作业防硫化氢技术/胜利石油管理局钻井职工培训中心编. —东营:中国石油大学出版社,2009.4

ISBN 978-7-5636-2839-1

I. 石… II. 胜… III. 油气钻井—硫化氢—预防(卫生)
IV. TE28

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 057942 号

书 名:石油作业防硫化氢技术
作 者:胜利石油管理局钻井职工培训中心

责任编辑:吕华华(电话 0532—86981538)

封面设计:赵志勇

出版者:中国石油大学出版社(山东 东营,邮编 257061)

网 址:<http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱:lv-hyahaha@163.com

印刷者:青岛星球印刷有限公司

发 行 者:中国石油大学出版社(电话 0546—8392565,8399580)

开 本:140×202 印张:6.75 字数:163 千字

版 次:2009 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:19.00 元



前言

PREFACE

石油勘探开发生产作业过程中不可避免地会遇到硫化氢气体。硫化氢的存在不仅威胁着人们的生命安全,而且还会造成严重的环境污染。同时,它对金属设备、工具也会造成严重的破坏。例如,2003年12月23日,重庆开县罗家16H井发生井喷,造成243人硫化氢中毒死亡,上千人中毒,数万群众连夜紧急疏散,损失巨大。

为了提高石油作业防硫化氢技术,避免硫化氢对从业人员及作业设施设备造成损害,保障安全生产,中国石化集团胜利石油管理局钻井职工培训中心依据中华人民共和国石油天然气行业最新标准有关硫化氢防护的要求和中国石化集团公司新修订的硫化氢防护技术标准的规定及人员资格培训需要,在原教材的基础上修订而成本书,它是指导石油作业人员提高硫化氢防护技术的重要教材。

本教材由史有刚任主编,刘卫红、李延庆、陈炳祥任副主编,张之悦对全书进行了统稿。其中史晓丽编写了第一章;赵延灵、

刘平编写了第二章；张之悦编写了第三、四章；陈炳祥编写了第五章；史晓丽、胡伟毅编写了第六章；于庆俊编写了第七章；高淑华编写了第八章；毕素琴、侯崇京编写了第九章；于庆俊、高淑华、毕素琴、胡伟毅编写了第十章；张之悦、王瑞娥编写了第十一章。高圣新、李建国、刘建华、尤作一、杨兰芳等提供了部分参考资料并参加了教材大纲编写和教材审定工作。

由于编者水平有限，疏漏、错误之处请广大读者提出宝贵意见。

编 者

2009年2月



目 录

CONTENTS

第一章 硫化氢气体的来源、性质和危害	1
一、硫化氢的定义	1
二、硫化氢的物理、化学性质	2
三、硫化氢的来源	4
四、硫化氢的暴露极限	10
本章小结	15
复习思考题	16
第二章 硫化氢腐蚀及其影响因素	17
一、硫化氢的腐蚀机理	18
二、硫化氢腐蚀的类型	19
三、硫化氢应力腐蚀和氢致开裂的失效断口特征	25
四、硫化氢腐蚀的影响因素	26
五、硫化氢应力腐蚀开裂和氢损伤的预防	35
本章小结	37
复习思考题	38
第三章 含硫油气井钻井作业的安全要求	39
一、设计的特殊要求	39
二、井场的布置	41
三、钻井井控装置的配备及安装要求	44

四、管材的选择	45
五、防硫化氢呼吸保护设备和监测仪的配备	46
六、警报的设置	46
七、工作人员的准备	47
八、硫化氢防护演习	48
九、日常检查	49
十、作业许可与受限制空间进入的管理	50
十一、钻井过程中硫化氢的处理	50
十二、硫化氢超标地层的井控工作	53
本章小结	54
复习思考题	54
第四章 含硫油气井井下作业的安全要求	55
一、含硫油气井井下作业设计要求	55
二、含硫油气井井下作业井场的布置	56
三、井下作业井控装置的配备与安装要求	58
四、不同作业工况的要求	60
五、弃井与封井	64
六、川东北地区测试作业的特点及硫化氢防护	65
本章小结	68
复习思考题	68
第五章 含硫油气井生产和天然气处理安全要求	69
一、设计安装要求	69
二、密闭空间的操作	77
三、气井的生产管理	80
四、天然气处理装置的操作	83
本章小结	87
复习思考题	88
第六章 含硫化氢环境中作业的应急管理	89
一、应急管理的基本要求	89

二、应急预案	90
三、应急响应	91
四、油气井点火程序	92
五、应急流程	93
本章小结	96
复习思考题	96
第七章 硫化氢检测与防护器具	97
一、硫化氢检测仪	97
二、正压式空气呼吸器	103
三、安全呼吸空气	111
四、风向指示与报警系统	112
本章小结	113
复习思考题	114
第八章 硫化氢中毒及其现场救护	115
一、人体的生理指标	115
二、硫化氢中毒现场救助程序	116
三、硫化氢中毒医疗救护程序	122
四、心肺复苏(CPR)	123
五、呼吸道异物阻塞的抢救	144
六、针对不同人群的救助	149
本章小结	149
复习思考题	150
第九章 其他有毒有害气体的基本防护	151
一、二氧化硫	151
二、一氧化碳	159
三、天然气	166
四、二氧化碳	169
本章小结	180
复习思考题	180

第十章 硫化氢中毒案例分析	181
一、“12.23”硫化氢中毒事故	181
二、赵48井硫化氢中毒事故	183
三、加氢车间硫化氢急性中毒事故	184
四、硫化氢腐蚀钻具断落事故	185
五、洗井过程中的硫化氢中毒事故	187
六、塔中某井完井试油过程中的硫化氢溢出事故	188
七、某井硫化氢窜层中毒事故	190
第十一章 硫化氢防护技能操作	193
项目一 正确使用正压式空气呼吸器	193
项目二 使用比长式硫化氢测定管	195
项目三 人工呼吸	196
项目四 心肺复苏	199
项目五 正确使用氧气袋	201
项目六 使用便携式硫化氢检测仪	203
项目七 使用固定式硫化氢检测仪	204
项目八 硫化氢中毒者的救护	205
参考文献	208

第一章

硫化氢气体的来源、性质和危害

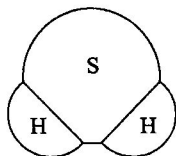
石油天然气中的硫化氢气体是客观存在的,但是只要掌握了它的特性,有一套完整的硫化氢防护措施和管理制度,硫化氢对人的危害是完全可以避免的。对含硫天然气还可以进行脱硫处理,从硫化氢气体中回收硫黄,作为硫酸、造纸等工业的重要原料。因此,为确保人身和设备安全,杜绝硫化氢中毒和井下设备事故的发生,必须了解、认识和掌握硫化氢气体的危害、防护等基本知识。

一、硫化氢的定义

硫化氢(H_2S)分子由 2 个氢原子和 1 个硫原子组成。

硫化氢是一种剧毒、无色(透明)、比空气重的气体。它的相对分子质量为 34.08。硫化氢的含量低时具有一种类似臭鸡蛋的气味,由于硫化氢能麻痹人的嗅觉神经,所以含量高时反而闻不到类似臭鸡蛋的气味。因此绝对不能单凭闻气味来检测硫化氢的存在与否。

硫化氢的分子结构与水分子结构相似,呈等腰三角形, $\text{S}-\text{H}$ 键键长为 134 pm,键角为 92° ,如图 1-1 所示。硫化氢是一个极性分子,但其极性比水弱。又因硫化氢分子之间氢键结合的倾向很小,所以它的熔点和沸点都比水低得多。

图 1-1 H₂S 分子结构示意图

二、硫化氢的物理、化学性质

硫化氢的毒性几乎与氰化物的毒性相同,较一氧化碳的毒性大 5~6 倍。全世界每年都有人因硫化氢中毒而死亡,硫化氢已成为职业中毒杀手。在我国,因硫化氢中毒而死亡的人数仅次于一氧化碳,占居第二位。为了预防硫化氢中毒事故的发生,首先要了解这种气体的物理、化学性质,也只有了解了硫化氢的物理、化学性质,才能避免因直接与之接触而受到伤害。

估计全世界每年进入大气的硫化氢约为 1×10^8 t,人为产生的硫化氢每年约为 3×10^6 t,主要由有机物腐败生成。

气体通常都是从以下 7 个主要方面来描述的:颜色、气味、密度、燃爆极限、燃点、溶解度(在水中)、沸点。硫化氢也不例外,通过下述 7 个方面内容的学习,我们就可以全面、准确地了解硫化氢的特性。

1. 颜色

硫化氢是无色、剧毒的酸性气体,单凭人的肉眼看不见,这就意味着用眼睛无法判断其是否存在。因此,这种气体就更加危险。

2. 气味

硫化氢具有一种特殊的臭鸡蛋味,即使在其浓度较低时,也可以损伤人的嗅觉。因此,用闻味作为检测这种气体的方法是致命性的。

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℃,0.010 133 MPa)。因此它多存在于地势低的地方,如地坑、地下室、圆井里。如果有人处在被告知有硫化氢存在的地方,那么应立刻采取自我保护措施,并尽可能在上风方向、地势较高的地方工作。

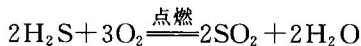
4. 爆炸极限

当硫化氢气体以适当的体积分数(4.3%~46%)与空气或氧气混合时,就会发生爆炸,造成重大损失。因此在有硫化氢气体存在的作业现场应配备硫化氢测爆仪。

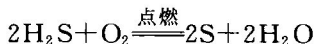
5. 可燃性

硫化氢气体的热稳定性很好,在1700℃时才能分解。完全干燥的硫化氢在室温下不与空气中的氧气发生反应,但点火后能在空气中燃烧,在钻井、井下作业放喷时燃烧的燃烧率仅为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,硫化氢与氧气发生化学反应,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:



这表明硫化氢气体在高温下具有一定的还原性。

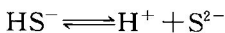
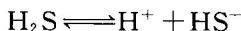
6. 可溶性

硫化氢气体能溶于水、乙醇及甘油中,在20℃时1体积水能溶解2.6体积的硫化氢,生成的水溶液称为氢硫酸,浓度为0.1 mol/L。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

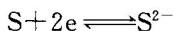
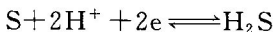
Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , Br_2 还原为 Br^- , I_2 还原为 I^- , MnO_4^- 还原为 Mn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} , HNO_3 还原为 NO_2 , 而它本身通常被氧化为单质硫。当氧化剂过量很多时, H_2S 还能被氧化为 SO_4^{2-} 。有微量水存在时 H_2S 能使 SO_2 还原为 S 。

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,就可使硫化氢气体挥发到大气中。

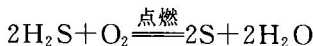
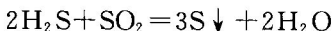
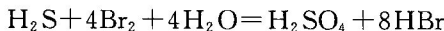
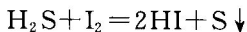
(1) H_2S 的水溶液呈弱酸性,它在水中可电离。



(2) H_2S 中 S 的化合价为 -2,处于 S 的最低氧化态,所以 H_2S 的一个重要化学性质就是它的还原性。



从标准电极电势来看,无论在酸性还是碱性介质中, H_2S 都具有较强的还原性。 H_2S 能被 I_2 、 Br_2 、 O_2 、 SO_2 等氧化剂氧化成单质 S,甚至氧化成硫酸:



工业上利用后两个反应从工业废气中回收单质硫。

7. 沸点

液态硫化氢的沸点很低,因此通常所见的硫化氢为气态,其沸点为 $-60.2\text{ }^\circ\text{C}$,熔点为 $-82.9\text{ }^\circ\text{C}$ 。

三、硫化氢的来源

明确硫化氢的物理性质和化学性质,有助于发现硫化氢的

存在场所。而确切了解硫化氢在石油天然气勘探开发特殊场所的具体位置,则更有益处。硫化氢不仅仅存在于石油工业的各个环节,如钻井、井下作业、采油采气、油气集输、炼油等,而且存在于其他许多工作场所。硫化氢是有机质腐烂后的自然产物,因而其在各式各样的有机质存放场所中也会存在;硫化氢常为生产中产生的废气,一般在某些化学反应或蛋白质自然分解过程中产生,因而存在于多种生产过程及自然界中。如煤的低温焦化、含硫石油的开采和提炼、橡胶、人造丝、皮革、鞣革、硫化染料、甜菜制糖、动物胶等工业中都有硫化氢生成;开挖整治沼泽地、沟渠、水井、下水道、潜涵、隧道以及清除垃圾、污物、粪便等作业过程中,也常遇到硫化氢气体,目前,世界上共有 70 多种职业有可能接触到硫化氢气体。从事以上作业的人员要注意预防硫化氢中毒。

1. 硫化氢的形成

关于硫化氢的形成机理,国内外有许多研究成果。归纳起来,目前提出的硫化氢成因主要有 3 大类型,即生物化学成因、热化学成因及岩浆成因。最新科研成果指出:地层中硫化氢的形成与石膏的存在、温度、地层厚度及地层孔隙度、天然气组分等因素有关。温度高于 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、地层厚度大、孔隙发育、天然气是干气的情况下容易形成硫化氢。

(1) 生物化学成因。

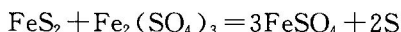
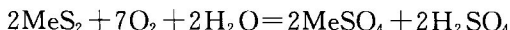
① 生物体的代谢和降解产物。

生物体内普遍含硫。它们的代谢和降解产物中,有脂肪族含硫化合物(如硫醇)、芳香族含硫化合物(磺酸)、含硫的氨基酸(蛋氨酸、胱氨酸、半胱氨酸),还有硫化氢和硫。生物死亡后,生物体内的硫和含硫有机化合物与沉积物一起被埋入地下,进一步接受水解、氧化、细菌降解等各种复杂的化学和生化作用的改造,伴有硫化氢生成。由于这些过程一般发生在地表或浅层沉

积物中,因此硫化氢难以保存下来。而在地层深处得以保存的含硫有机化合物、硫酸盐和硫,则为以后硫化氢的形成准备了物质条件。

② 金属硫化物的氧化产物。

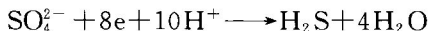
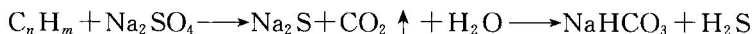
当沉积岩中的金属硫化物处于氧化条件下时,游离氧、硫酸和某些硫酸盐都可以成为它的氧化剂:



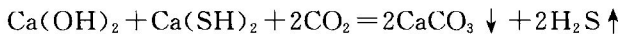
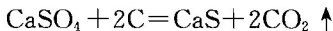
在硫化物的氧化和硫酸盐、硫化氢、硫的形成过程中,细菌起着重要作用。实验证明,在细菌的参与下,黄铁矿和黄铜矿的氧化速度要比纯化学氧化快得多。这种氧化反应只能发生在上升剥蚀区的风化带和该带物源供给区的沉积岩氧化带。因此,所形成的硫化氢很快会被消耗,无法保存下来。而硫酸盐和硫却可保存下来,成为以后地层中硫化氢形成的一种物源。

③ 硫酸盐的还原产物(BSR)。

硫酸盐以及油田水中的 SO_4^{2-} 在厌氧条件和有机质的参与下,通过硫酸盐还原菌的作用,被还原为硫化氢:



自然界中的石膏、硬石膏通过还原形成碳酸钙和硫化氢就是一例:



这种还原反应随着埋深的增加而减少,因为在温度高于 70°C 时,硫酸盐还原菌的活性已经降低,并且硫化氢具有毒性,当其体积分数大于 1% 时就足以限制细菌的活动,因此硫酸盐的细菌还原作用不能在浅层油气藏中产生高浓度的硫化氢。由

生物化学作用产生的硫化氢,其体积分数一般不超过 0.1%,甚至可能低到 0.01%。

(2) 热化学成因。

随着埋深和地温的增加,在生成硫化氢的化学反应中,包括不稳定含硫有机化合物的热化学分解和硫酸盐的热化学还原,起主导作用的已不再是细菌,而是温度。这是天然气中硫化氢最主要的成因和来源。这不仅为硫化氢的热化学成因人工模拟实验所证实,而且在地层中也找到了地质证据。当储层中存在着高活性的元素硫和多硫化合物时,在高温条件下也可将烃类氧化为含硫有机化合物,并释放出硫化氢。

世界上大多数含硫化氢的气田都集中在深度 3 000 m 以下,其原因可能与这种高温还原作用有关。

(3) 岩浆成因。

岩浆活动使地壳深处的岩石熔融,产生含硫化氢的挥发成分。因为地球内部硫元素的丰度远远高于地壳,因此火山喷发物中往往有大量含硫化氢的气体,而且火山喷溢形成的包裹体中多数富含硫化氢。但是,这种火山气体中,硫化氢的浓度是极不稳定的,可以很高(如那须茶臼岳和谢维乌奇火山喷出的气体,扣除水分后,硫化氢的体积分数分别为所剩气体的 37.5% 和 61%),也可以很低甚至没有,其含量在很大程度上取决于岩浆的成分、气体的运移等条件。

火山喷发时产生的硫化氢是无法保存下来的。但是岩浆侵入地层而未喷出地表时产生的硫化氢,在地层中有脱气空间、运移通道和聚积场所等条件的情况下,有可能保存下来,形成含硫化氢的气厥。

2. 石油作业中硫化氢的来源

在石油天然气的勘探开发过程中,许多特殊场所均有硫化氢气体存在,能遇到硫化氢气体的作业主要有钻井、井下作业、

采油采气、炼油和酸洗等。

(1) 钻井施工中硫化氢的来源。

油气井中硫化氢的来源可归结为以下几个方面：

① 热作用于油层时，石油中的有机硫化物分解，产生硫化氢。一般来说，在含硫区块硫化氢的含量随地层埋深的增加而增大。

② 石油中的烃类和有机质通过储集层水中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。

(2) 井下作业施工中硫化氢的来源。

对于含硫化氢的油气井，井下作业时循环洗井、循环压井、抽汲排液、放喷排液等过程都会释放出硫化氢气体，所以循环罐、油罐和储液罐周围都有可能存在硫化氢气体超标的状况。这是由于液体循环、自喷或抽汲时井内的液体进入罐中造成的。

注意：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存在。

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。随着这些地层中细菌的增长，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原来没有硫化氢的气田中被发现。

(3) 采油采气作业中硫化氢的来源。

在采油采气作业中，以下场所或装置中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、乳化剂和水分离器。

③ 空气干燥器。