

硫化氢气体检测方法及安全防范措施*

陈 明 赵向阳

(西南石油大学化学化工学院)

摘 要 文章介绍了硫化氢气体的物理性质、来源及其对人体和设备的危害,阐述国家标准、行业标准所规定的硫化氢气体测定方法及常用快速化学分析方法,介绍了钻井现场常用硫化氢监测仪器,并提出一些人身安全防范措施以及现场急救措施。

关键词 硫化氢 检测方法 防范措施 应急处理

中图分类号: X830.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2011)01-0044-03

0 引 言

硫化氢不仅会对金属设备造成严重的腐蚀破坏,还严重威胁着人们的生命安全,它是仅次于氰化物的剧毒物。近年来,硫化氢中毒事故时有发生,在石油、化工行业也比较突出。为保障安全生产、保持人与环境和谐发展,了解硫化氢的性质、来源及其危害,加强硫化氢的监测及防护,掌握硫化氢中毒事故现场急救措施显得尤为重要。

1 硫化氢的性质及来源^[1-5]

硫化氢是一种无色、剧毒、强酸性气体。低浓度硫化氢气体具有臭鸡蛋气味,其相对密度为 1.19,较空气重,溶于水,溶解度随温度升高而降低。燃烧时带蓝色火焰,并产生对眼和肺非常有害的二氧化硫气体。硫化氢的爆炸极限范围是 4.3%~46%。

硫化氢存在于碳酸盐与蒸发岩地层流体中,尤其在与碳酸盐岩伴生的硫酸盐沉积环境中更普遍。油气井中硫化氢的来源主要有以下方面:地层中硫酸盐的高温还原作用所产生;石油中含硫化合物的分解而产生;地壳深部或幔源硫化氢通过裂缝向上部运移聚集;某些钻井液处理剂在高温热分解作用下所产生。

2 硫化氢的危害

在钻井过程中,硫化氢的危害主要有以下方面。

◆ 对人体的危害

硫化氢是具有刺激性和窒息性的无色气体。低浓度接触对呼吸道及眼产生局部刺激作用,高浓度时对全身作用较明显,表现为中枢神经系统症状和窒息

症状。硫化氢虽然有臭鸡蛋气味,但极高浓度时很快引起嗅觉神经麻痹而不觉其味,所以高含量时难以发觉,此时人很容易中毒而导致死亡^[6]。

限于硫化氢的危险性,国家职业性安全暴露极限规定^[7]:15 mg/m³限时加权平均值是日工作 8 h 的暴露安全极限;22 mg/m³为短期暴露限值;30 mg/m³是最大暴露限值^[8]。

◆ 对设备的腐蚀^[9-12]

对金属的腐蚀形式有电化学腐蚀、氢脆和硫化物应力开裂。往往会造成井下管柱的突然断落、地面管汇和仪表的爆裂,对井口装置的破坏,甚至发生井喷失控或着火事故。另外,硫化氢能加速非金属材料的老化。地面设备、井口装置、井下工具中的橡胶、浸油石墨、石棉绳等非金属材料密封件和录井塑料管线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,密封件失效,塑料管线会老化。

◆ 对钻井液的污染^[7]

硫化氢主要对水基钻井液具有较大的污染,主要表现为:密度下降、pH 值下降、黏度上升、颜色变深、钻井液流变性变差,以至形成不动的冻胶。

综上所述,石油勘探开发中要十分重视硫化氢存在的可能性,及时预防和采取必要措施,以减少硫化氢气体对作业人员和设备的危害。

3 硫化氢气体的检测方法

3.1 国家、行业标准规定的测定方法^[13]

国家、行业标准规定的硫化氢测定方法是用碱性锌氨络合盐溶液吸收一定体积的气体,其中的硫化氢

* 基金项目:863 计划资助,课题名:气体钻井技术与装备(课题编号 2006AA06A103)

陈明,西南石油大学在读硕士研究生,研究方向为含硫化氢油气藏控压钻井安全性研究。通信地址:成都市新都区新都大道 8 号西南石油大学(成都校区)研究生部硕 08 级四班,610500

形成稳定的络合物。然后在硫酸溶液中,硫化氢与对氨基 N,N 二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用,生成亚甲基蓝。根据颜色深浅进行分光光度测定。测定结果用标准状况(0℃, 1 atm)下的浓度(mg/m^3)表示。它表示在吸收时间内,被吸收气体所含硫化氢的量。该方法所用设备器材较多,测定时间长,不能立即显示测定结果。

3.2 常用快速化学分析方法^[1,3,14]

◆ 标准碘量法 现场检测钻井液中硫化氢体积分数常用的方法是标准碘量法。此方法先用酸将钻井液预处理,把钻井液中以硫化钠(Na_2S)形式存在的硫化氢转化出来,然后硫化氢与醋酸锌(ZnAc_2)反应生成白色沉淀硫化锌(ZnS),将此溶于酸,再与标准碘液作用,然后用硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)滴定过量的碘液,计算硫化氢的体积分数。此方法较准确,误差在 5% 以内。

◆ 快速测定管法 快速测定管法也是现场检测大气中硫化氢含量常用的方法。原理是将吸附醋酸铅(PbAc_2)和氯化钡(BaCl_2)的硅胶装入细玻璃管内,抽取 100 mL 含硫化氢的气体,在 60 s 内注入,形成褐色硫化铅(PbS)。根据硅胶柱变色的长度测定硫化氢的体积分数。现场录井是在钻井液出口槽面上,用注射器抽取气样,通过硅胶柱变色长度与标准尺比较,求得硫化氢的体积分数。此法具有简便、快捷、便于携带和灵敏度高的优点。

◆ 醋酸铅试纸法 醋酸铅试纸与硫化氢反应生成褐色硫化铅,与标准比色板对比求得硫化氢的体积分数。此法适用于钻井液和大气硫化氢测量,是一种定性和半定量方法。

◆ 硫化氢报警法 利用硫化氢与醋酸铅试纸反应使试纸变色这一原理,为了准确测定硫化氢体积分数变化,把发生化学反应的试纸与电路组合在一起,硫化氢的体积分数变化由仪器检测并自动报警。它可以连续检测大气中硫化氢体积分数并自动记录,当指针达到预定调节位置(对人体有害的许可值 10×10^{-6})时,仪器就发出警报。这种仪器已成为碳酸盐岩地层录井井场常用的必备仪器,通常称为硫化氢传感器。

4 现场常用硫化氢监测仪器

◆ 硫化氢库仑检测仪

利用库仑滴定原理,将被测气体导入滴定池,装有溴化钾酸性溶液的池内即发生电解。电解电流与

被测物质的瞬时浓度呈线性关系,由此得出被测物质的浓度值。

◆ 硫化氢气敏电极检测仪

由工作电极、参比电极、内充电解液和透气膜组成。工作电极为硫电极,用 Ag/AgCl 电极或 LaF_3 电极作参比电极。内充电解液 pH 为 5 的柠檬酸盐缓冲液。硫化氢通过透气薄膜进入电解液转变为 S^{2-} 离子。特点:重现性好,响应时间为 1~3 min,适于 H_2S 在线测定^[14]。

◆ 便携式气体监测仪

便携式气体监测仪利用化学传感器来感应硫化氢,其测定结果表示在某一瞬时流经化学传感器的硫化氢体积,它是一个无量纲数值。其工作原理是检测仪上的传感器应用了定电压电解法原理。其构造是在电解池内安置了三个电极:工作电极、对电极、参比电极,施加一定的极化电压,使薄膜同外部隔开,被测气体透过此膜到达工作电极时,发生氧化—还原反应,传感器输出电流,此电流与硫化氢浓度成正比,电流信号经放大送至模拟/数字转换器,它将模拟量转换成数字,由液晶显示器显示出来。它具有体积小、重量轻、反应快、灵敏度高等特点。

◆ 固定式硫化氢检测仪

固定式硫化氢检测仪安装在现场硫化氢易泄漏的地点。含硫油气井勘探开发现场必需 24 h 连续监测硫化氢浓度,因此需要安装固定式硫化氢检测仪。检测仪的主机应安装于 24 h 值班的中心控制室,检测仪的探头一般安装在离现场硫化氢气体易泄漏或聚积地点 1 m 的范围内,这样一旦探头接触到硫化氢气体,将迅速通过连线传送到中心控制室,显示硫化氢的浓度,并且声光报警。其工作原理与便携式硫化氢检测仪相同。

在含硫油气井现场作业时,一旦发现有硫化氢泄漏,必须穿戴正压式空气呼吸器,只有这样才能保证作业人员的安全^[15]。

5 含硫化氢环境中安全防范及现场急救措施

5.1 防范措施^[7-8]

◆ 硫化氢易聚集的区域,如井口、循环池等处应设立毒气警告标志。在含有硫化氢或易发生泄漏的封闭或密闭空间,增设排气装置,加强通风。

◆ 作业区应配备空气呼吸器、充气泵、可燃气体监测报警仪、便携式硫化氢监测报警仪和固定式硫化氢监

测报警仪。

◆ 值班干部、当班司钻、副司钻和“坐岗”人员应佩戴便携式硫化氢监测报警仪；固定式硫化氢监测报警仪应在司钻或操作员位置、方井、振动筛、井场工作室等地方设置探头，并能同时发出声光报警。

◆ 硫化氢防护器具应存放在清洁卫生和便于快速取用的地方，并对其采取防损坏、防污染、防灰尘和防高温的保护措施。

◆ 钻井队应按产品说明书检查和保养硫化氢监测仪器、防护器具，保证其处于良好的备用状态；建立使用台帐，按时送往具有资质的检验单位检验。

◆ 硫化氢监测报警仪设置：第一级报警值应设置在阈值（硫化氢含量 15 mg/m^3 ），达到此浓度时启动报警；第二级报警值应设置在安全临界浓度（硫化氢含量 30 mg/m^3 ），达到此浓度时，现场作业人员应佩戴正压式空气呼吸器；第三级报警值应设置在危险临界浓度（硫化氢含量 150 mg/m^3 ），报警信号应与二级报警信号有明显区别，警示立即组织现场人员撤离。

◆ 作业班除进行常规防喷演习外，还应佩戴硫化氢防护器具进行防喷演习；按 SY/T 5087—2005《含硫化氢油气井安全钻井推荐作法》的规定，配备硫化氢监测仪器和防护器具，并做到人人会使用、会维护、会检查。防护器具每次使用后应对其所有部件的完好性和安全性进行检查；在硫化氢环境中使用过的防护器具还应进行全面的清洁和消毒。

5.2 现场急救措施

◆ 硫化氢中毒事故发生后，中毒人员应迅速脱离中毒现场至空气新鲜处，有条件的要给予吸氧，保持呼吸道通畅，并保持安静，卧床休息，注意保暖，严密观察病情变化。

◆ 对中毒人员中的呼吸、心跳骤停者，救援人员应立即对其进行心肺复苏，对休克者让其平卧，头稍低，对昏迷者及时清除其口腔内异物，保持呼吸道通畅。以上人员应迅速送往医院抢救。

◆ 中毒人员中有眼部损伤者，应尽快用清水反复冲洗，迅速送往医院进一步处理。

◆ 救援人员必须佩戴个人防护器具方可进入中毒环境，并在危险区外留有监护人员，做好救护准备，尽可

能减少自身中毒或伤亡事故发生。

6 结束语

就近几年硫化氢中毒事故时有发生现状，利用现有的技术手段监测含硫化氢作业环境，准确检测硫化氢气体浓度，规范并完善和应急预案，对于掌握硫化氢中毒事故现场急救措施、保障安全生产有重要意义。

参考文献

- [1] 周金堂, 杨伟彪, 赵安军, 等. 井场硫化氢气体检测方法及其防护措施[J]. 录井技术, 2004, 15(2): 1-5.
- [2] 戴金星. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨[J]. 沉积学报, 1985, 3(4): 110-119.
- [3] 侯路, 丁魏伟, 杨池银, 等. 港西断裂带包裹体中硫化氢的成因探讨[J]. 天然气工业, 2006, 26(3): 28-31.
- [4] 王新洲, 李丽, 刘守义. 天然气中硫化氢的成因和预测[J]. 石油与天然气地质, 1987, 8(1): 67-78.
- [5] 樊建明, 郭平, 孙良田, 等. 天然气储层中硫化氢分布规律、成因及对生产的影响[J]. 特种油气藏, 2006, 13(2): 90-95.
- [6] 侯磊. 硫化氢气体的检测及其安全防范措施[J]. 中国高新技术企业, 2009, 19: 26-28.
- [7] 魏学成. 高压含硫气井安全钻井技术[J]. 西部探矿工程, 2006, 9: 191-194.
- [8] 李强, 高碧桦, 杨开雄, 等. 钻井作业硫化氢防护[M]. 北京: 石油工业出版社, 2006.
- [9] 严焱诚, 陈大钧, 薛丽娜. 油气井中的湿硫化氢腐蚀与防护[J]. 全面腐蚀控制, 2004, 18(4): 7-10.
- [10] 岑芳, 李治平, 张彩, 等. 含硫气田硫化氢腐蚀[J]. 源·产业, 2005, 7(4): 79-81.
- [11] 王伟. 浅谈 H_2S 气体对油、套管的腐蚀特性及防护措施[J]. 科技论坛, 2005(12): 78.
- [12] 易涛, 张青, 王强, 等. 硫化氢应力腐蚀与硬度控制[J]. 新疆石油学院学报, 2002, 14(2): 77-80.
- [13] 殷达. 硫化氢气体的监测与防范[J]. 中小企业管理与科技(上旬刊), 2010, 6: 228.
- [14] 谢辉, 方锡贤, 熊玉芹. 石油天然气钻探过程中硫化氢的监测[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(6): 32-34.
- [15] 崔文霞, 王瑞娥. 含硫油气井中的硫化氢气体检测和防护应急程序[J]. 企业技术开发, 2010, 29(1): 89-91.

(收稿日期 2010-08-24)

(编辑 王 薇)