

· 技术讲座 ·

瓶装毒性气体的毒害与安全防护(10)

孙萍辉

(大连市甘井子区金西路邮政支局1-20号信箱 116091)

摘要:叙述了瓶装毒性气体的类别、毒害与安全防护。

关键词:瓶装气体;可燃性;毒性;腐蚀性;泄漏

中图分类号:TQ117

文献标志码:A

文章编号:1007-7804(2010)06-0041-04

doi:10.3969/j.issn.1007-7804.2010.06.012

Pernicious Effects of Toxic Gases in Cylinder And Safety Precautions (10)

SUN Ping-hui

(Jinxi Road Postoffice 1-20#, Ganjingzi District, Dalian 116091, China)

Abstract: The category, pernicious effects and safety precaution of poisonous gases in cylinder are introduced.

Key words: gases in cylinder; flammability; toxicity; corrosivity; leakage

2.3.16 硫化氢 (H_2S)

硫化氢在常温常压下为具有臭鸡蛋味(在高浓度下嗅不出臭味)的无色剧毒酸性腐蚀气体。易燃, 在空气中燃烧时发出浅蓝色火焰。并能与空气混合形成爆炸性气体, 遇热源、明火会引起燃烧爆炸, 燃烧时产生二氧化硫, 其爆炸极限范围为4%~44%。在空气中自燃温度为260℃, 它又是一种还原剂, 倾向于和氧化剂发生剧烈反应。有下列物质存在可引起反应直至自燃: 氯、溴、三氟化氮、二氧化氯、一氧化二氯、含有湿气的氧化氮、硝酸、次氯酸、次氯酸盐、氧氯化硒、过氧化钠、氯化铬酰和一般氧化剂等。400℃时开始分解, 1700℃时完全分解成组分元素。硫化氢的相对密度为1.1895(气体, 空气=1), 容易聚积在低洼处, 而且能扩散很远, 能被远处火源引燃。

工业硫化氢的纯度, 一般为98%~99.5%, 都含有一定量的水分。含水分的硫化氢腐蚀碳钢、铜和铜合金, 并与几乎所有的金属反应生成硫酸盐使其呈黑色。硫化氢易溶于水、乙醇、石油、二硫化碳、四氯化碳等。

硫化氢的临界压力为9.01 MPa, 临界温度为

100.4℃, 易液化充瓶。

2.3.16.1 毒害

硫化氢是强烈的神经毒物, 主要经呼吸道吸入, 被肺吸收后进入血液中, 进入血液中的硫化氢被氧化成为硫酸盐和硫代硫酸盐, 然后主要通过尿道排出。还有一部分游离的硫化氢, 是经肺呼出, 体内无蓄积作用。但是, 硫化氢在体内代谢变成无毒物以前, 仍以游离状态与机体反应, 引起急性全身中毒症状。主要表现为中枢神经系统的症状和组织缺氧引起的窒息症状。

硫化氢在潮湿的黏膜表面迅速溶解, 并与体液中的钠离子结合成碱性的硫化钠, 引起强烈的局部刺激和腐蚀作用。

硫化氢慢性中毒主要是对眼睛的损害。症状以硫化氢浓度和接触时间有轻有重。一般有瘙痒感、眼痛、眼内异物感、明显炎症、肿胀, 也有神经过敏、咳嗽、恶心、头痛、食欲不振等症状。

硫化氢急性中毒分为轻、中、重三种。具有下列症状者为急性轻度中毒: 最先出现羞明、流泪、眼刺痛、有异物感以及咳嗽、流鼻涕、咽喉部烧灼感等上呼吸道黏膜刺激症状, 而后感到头痛、头

胀、眩晕、窒息感、当场可昏倒。轻度中毒者脱离现场后，经过1~2 d，可逐渐恢复。一般无后遗症。具有下列症状者为中度中毒：浓度在200~300 mg/m³以上，出现头痛、头晕、乏力、呕吐、共济失调、意识障碍等神经系统症状，同时引起上呼吸道炎症及消化道症状。眼刺痛明显，对光反应敏感及眼睑痉挛。具有下列症状者为重度中毒：浓度在700 mg/m³以上，通常首先出现头晕、心悸、呼吸困难、行动迟缓、谵妄、躁动不安、癫痫样抽搐而进入昏迷，最后因呼吸麻痹而死亡。间歇期内似有病情好转，但很快又出现昏迷。也可发生支气管炎、肺炎、肺水肿或中毒性脑病。浓度在1000 mg/m³以上时，可在数秒钟内突然昏迷，呼吸和心跳骤停，发生闪电型死亡。严重中毒可留有神经、精神后遗症。

2.3.16.2 安全防护

用于盛装硫化氢的气瓶，必须选用持有气瓶制造许可证单位制造的专用气瓶，其材质应根据硫化氢是否含有水分而定。含水硫化氢，用铝合金气瓶、310或315不锈钢气瓶，而无水硫化氢因其与碳钢、钨铬钴合金、铬镍铁合金等金属和合金是相容的，因此，可用这些材料制造的气瓶。按《气瓶安全监察规程》的规定，气瓶的公称工作压力应不低于5 MPa。

硫化氢气瓶外表面的颜色标志，必须按照GB 7144《气瓶颜色标志》的规定，喷涂银灰色，其字样“液化硫化氢”为大红色。

瓶装硫化氢属于低压液化气体，其充装系数为0.66 kg/L，严禁超量充装。硫化氢气瓶的充装，必须严格执行《气瓶安全监察规定》、《气瓶安全监察规程》和GB 14193《液化气体气瓶充装规定》的规定。

盛装含水硫化氢和无水硫化氢的气瓶，在投入使用前、维修换阀后或定期检验合格后，都应在约120 ℃温度下烘干至少30 min，同时抽真空($P \leq 10^{-2}$ mmHg)。

硫化氢气瓶充装单位在气瓶肩部应粘贴符合GB 16864《气瓶警示标签》规定的警示标签，或在气瓶筒体上部粘贴符合GB 190《危险货物包装标志》规定的化学品安全标签。作为对用户的一种服务，充装单位还应随硫化氢气瓶向用户提供一份硫化氢燃爆、毒性和环境危害以及安全使用、应急处置、主要理化参数、法律法规等方面信息的安

全技术说明书，让用户了解硫化氢的有关危害，使用时能主动防护，起到减少职业危害和预防化学事故的作用。

用户在使用硫化氢之前，应先阅读上述标签和安全技术说明书，并确认标签上的气体名或化学分子式与气瓶制造钢印标记（原始标志）中的气体化学分子式是否相同，即“H₂S”。对两者化学分子式不同的气瓶严禁用气，立即向当地质监部门报告听候处理。

从事瓶装硫化氢充装、运输、储存、销售、使用以及气瓶定期检验的操作人员，必须经培训考核取得合格证后方可上岗操作。操作时要佩戴过滤式防毒面具（半面罩）。戴化学安全防护眼镜，穿防静电工作服，戴防化学品手套。工作场所严禁吸烟和使用非防爆型通话工具。要远离火种、热源。每工班至少要安排两名操作人员。在值班期间，两人要保持互相看得见、说话听得到的安全距离，以利特殊情况下互相照应。

工作场所要设有充分的局部排风、全面通风、泄漏气体报警仪、相应品种（水、二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉）和数量的灭火器具、应急处理器具、安全淋浴和洗眼等设施。气瓶充装分流排、用气汇流排以及输气管道必须接地和跨接，防止产生静电酿成事故。

储存和运输硫化氢气瓶时，严禁与一甲胺、二甲胺、三甲胺、五氟化溴、三氟化氮气瓶以及硝酸、碱类、食品、食品添加剂等接触或同库储存、同车（船）运输。

硫化氢属于剧毒气体，必须专库储存或储存在彼此间隔的单间内。瓶库结构完整、干燥、通风良好。机械通风排毒要有必要的安全防护设施。瓶库必须执行“五双”（双人验收、双人保管、双人发瓶、双把锁、双本帐）制度。气瓶出入库顺序按“先入库，先出库”制度执行。临近定期检验期限的气瓶应尽早出库。瓶库温度控制在30 ℃以下。气瓶在库内立放时，必须将其立于栅栏内，并用横梁或铁链挡住其入口的一侧，以防气瓶倾倒。如果气瓶数少于栅栏额定储存量，则应把可移动的横梁或铁链移至足以使气瓶不能倾倒的位置上并加以固定。400~1000 L的大容积气瓶应水平卧放在地面上。其瓶阀朝向同一方向，并用三角木垫卡牢，防止滚动。入库的实瓶和空瓶，必须分别存放在指定的栅栏，并挂牌写明。

通过公路运输瓶装硫化氢，必须配备1名押运人员和2名装卸人员。驾驶员、押运员、装卸员必须熟悉所运载的硫化氢的性质、危害、气瓶使用特点和发生意外时的应急措施。随车必须配备必要的应急处理器具和防护用品。气瓶装卸和行车应随时处于押运员监管下，不得超装、超载、严禁抛、滑、滚、碰，必须轻装轻卸。气瓶在车上立放时，车厢板高度应在瓶高的2/3以上。如果气瓶放不满车厢，则必须在最后一排气瓶处用横梁或铁链挡住以防倾倒跌落。卧放时，应用三角垫木卡牢底层气瓶以防滚动跌落。汽车排气管应装阻火器，并悬挂“危险品”标志。按当地公安交通部门指定路线和时间行车，不可在繁华街道、居民区和人口稠密区行车和停留。汽车停留时，驾驶员和押运员不得同时离开。公路运输途中发生气瓶被盗、丢失、泄漏等情况时，押运员必须立即向当地公安部门报告，并采取一切可能的警示措施。运行中司乘人员严禁吸烟，严禁无关人员随车搭乘。

职业接触限值标准《工作场所有害因素职业接触限值》（GBZ 2—2002）中，对工作场所空气中硫化氢的最高容许浓度（MAC）规定为10 mg/m³。在进入可能存在硫化氢的工作场所时，应先测定硫化氢的浓度，开启通风、排气装置，置换空气，不能贸然进入。进入时应有监护人，操作人员应佩戴防护器具，登高作业人员要系好安全带。作业场所设置的自动报警器，必须有专人监管，使其正常不间断地处于运行状态。发现工作场所空气中硫化氢浓度增高，操作人员应立即戴上防毒面具，用皂液或蘸有醋酸铅溶液的试纸检漏，能处理的自行处理，不能处理的应迅速发出警报，请应急处理人员和消防人员前来处理。

应急处理人员应佩戴内置正压自给式呼吸器的全封闭防化服、防化学品手套。消防人员应穿全身防火防毒服，佩戴空气呼吸器。应急处理人员和消防人员进入泄漏危险区域后，必须根据硫化氢气体扩散的影响区域划定警戒区，组织被困人员和无关人员从侧风、上风向撤至安全区。救护人员仔细查找、积极救护中毒患者。

硫化氢是储存在储罐、气瓶或通过管道输送。其中储存在气瓶内的硫化氢气体压力较高，受热或受火焰烘烤容易发生爆炸。气体泄漏后遇着火源已形成稳定燃烧时，其发生爆炸或再次爆炸的危险性与泄漏未燃时相比要小得多。液体泄漏时的危险性

与泄漏气体时相比要大得多。1 L液体硫化氢能气化为（0 ℃及760 mmHg下）621 L气体硫化氢。接触液体硫化氢会使人遭受冷灼伤。处置硫化氢泄漏和扑救火灾一般采用下列基本方法：

(1) 气瓶充装或汇流过程中，其中个别气瓶发生气体泄漏时，立即关闭该瓶充装排上的充装支阀或汇流排上的汇流支阀切断气源，并关闭瓶阀，卸下气瓶送维修岗位处理。如果瓶阀失效无法阻止泄漏时，可把气瓶转移至通风橱内任其泄完。也可把气瓶转移至安全空旷处，用长点火杆将气体点燃任其烧完，但应注意不使火焰喷向瓶体。如备有图1或图2所示的泄漏处理装置，则应把气瓶放入其中使气体排入回收装置或通入惰性气体稀释在安全空旷处直接排入大气。该装置是一种压力容器，也适用于松动无法开启的瓶阀，使瓶内气体从瓶口泄出。

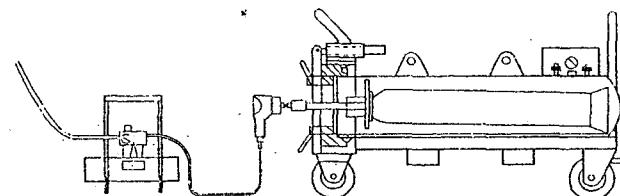
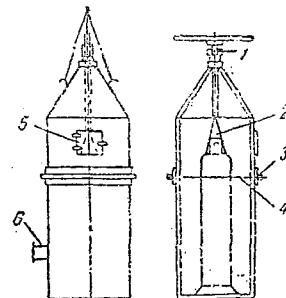


图1 卧式泄漏处理装置

Fig. 1 Horizontal leakage treatment plant



1. 密封填料函；2. 夹具；3. 上下筒连接处；4. 止动环；5. 固定夹具窗；6. 至回收装置、排风机或排空管的连接管。

1. Sealing packing case; 2. fixture; 3. upper and lower tube junction; 4. stop ring; 5. fixed fixture window; 6. connecting pipe to recovery, exhaust fan or vent pipe.

图2 立式泄漏处理装置

Fig. 2 Vertical leakage treatment plant

(2) 气瓶充装或汇流过程中，其中个别充装支阀或汇流支阀发生气体泄漏时，立即关闭该阀及其连接的气瓶阀，切断泄漏气源。如果支阀失效无法阻止气体泄漏或发生气体燃烧时，则立即发出应急处理信号，通知充装供气岗位停止供气，汇流用

气岗位停止用气。当接到回应信号后，关闭充装排总阀和各瓶瓶阀，关闭汇流排总阀和各瓶瓶阀，火势就会自动熄灭。

(3) 储罐、管道或气瓶泄漏液体，应注意防冷灼伤。禁止接触或跨越泄漏物。尽可能关闭气源阀。若有可能翻转气瓶，使之逸出气体而非液体。喷雾状水抑制蒸气或改变蒸气云流向，避免水流接触泄漏物。严禁用水直接冲击泄漏物或泄漏源，防止喷口静电点燃泄漏物酿成后果不堪设想的空间燃爆。储罐或管道泄漏关阀无效时，应根据气流或火势大小判断气体压力和泄漏口的大小及其形状，准备好相应的堵漏材料（软木塞、丁基橡胶塞或垫、氯丁橡胶塞或垫、气囊塞、黏合剂等）和工具。图3所示的夹具也适用于气瓶筒体堵漏。

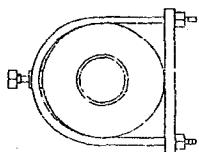


图3 堵漏夹具

Fig. 3 Plugging fixture

(4) 堵漏工作准备就绪后，即可用灭火剂扑灭火焰，但仍需用水冷却烧烫的罐壁、管壁或瓶壁。火被扑灭后，立即进行堵漏，同时用雾状水稀释和驱散泄漏气体。如果一次堵漏失败，应立即用长点火杆将泄漏处点燃，使其恢复稳定燃烧，并准备再次堵漏。

(5) 如果确认泄漏口很大，根本无法堵漏，只需冷却着火的罐、管或气瓶及其周围的罐、管或未能转移的气瓶，控制着火范围，直到气体燃尽，火焰自行熄灭。

(6) 如果罐、管或气瓶外围的可燃物已被火源引燃，则应首先扑救外围可燃物的火势，切断火

焰蔓延途径。

救护人员要积极抢救中毒和被困人员，对吸入中毒者，应迅速脱离现场至空气新鲜处。松开患者衣领和裤带，保持呼吸道通畅。如呼吸困难，给输氧；呼吸、心跳停止，立即进行心肺复苏术（避免口对口人工呼吸）、强制供氧等抢救措施，请医生到现场诊治，千万不能盲目送往医院，应在中毒者恢复呼吸且不影响救生的情况下及时送医院治疗。

对眼睛接触者，立即提起眼睑，用大量流动洁净水或生理盐水冲洗15 min以上，之后迅速去医院就医。

对皮肤接触者，立即脱去被污染的衣物，用大量流动洁净水或肥皂水冲洗被污染的部位。

对冷接触烧灼者，通常有局部疼痛的前兆在41~46℃温度下重新温暖，可防止局部皮肤损伤。如果已形成冻伤，则应将阻碍冻伤部位血液循环的衣服脱掉，立刻将受冻伤部位浸于41~46℃的水中回暖。切忌干加热，干热一旦超过46℃，会增加已冻结的组织烧灼。对患者曾大面积受到过冷物影响导致全身体温下降，则必须将患者全身浸于温水浴池中使其回暖。但要注意回暖过程中有发生休克的可能。忌饮用含酒精的饮料及吸烟，否则会阻碍受伤组织血液流动。回暖可能要15~60 min，应继续直到皮肤转为粉红或红色，而后用消毒纱布包扎，就医。

其他防护事项见甲硫醇。

作者简介：

孙萍辉，高级工程师，国家职业鉴定高级考评员，中国工业气体工业协会专家组成员，《低温与特气》、《中国焊割气行业简讯》、《焊割气技术》编委会高级顾问，《中国气体》编委会成员。
（待续）

【上接第26页】

由上所得，多级称量过程所引入的相对标准不确定度 $u'_{\text{称量}} = 0.0068$ 即0.68%。

参考文献：

- [1] GB/T 5274—2008 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法 [S].
- [2] 李志行. 气体标准样品不确定度的评定与估算 [J]. 低温与特气, 2006, 24 (4): 31-34.
- [3] 李宁, 田文, 王倩, 等. 气体标准样品的不确定度来源分析和计算 [J]. 中国标准化, 2006 (4): 9-13.

[4] 萧铜, 杨惠敏, 刘强. 电子天平测量结果不确定度的研究 [J]. 中国测试技术, 2007, 33 (5): 82-84.

[5] XP10002S型精密电子天平操作规程 [Z].

[6] 魏昊, 等. 化学分析中不确定度的评估指南 [M]. 北京: 中国计量出版社, 1997.

作者简介：

陈鹰 (1976), 1997年毕业于复旦大学化学系，高级工程师。现工作于上海市计量测试技术研究院理化分析室，主要从事气体检测方法的研究工作。E-mail: cheny@simt.com.cn。