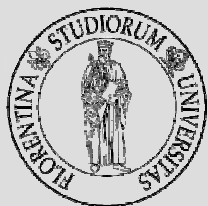


La sicurezza nei laboratori didattici e di ricerca

I GAS TECNICI



Dott. Luca Pettini
Settore Ambiente e Sicurezza
Polo Scientifico di Sesto Fiorentino

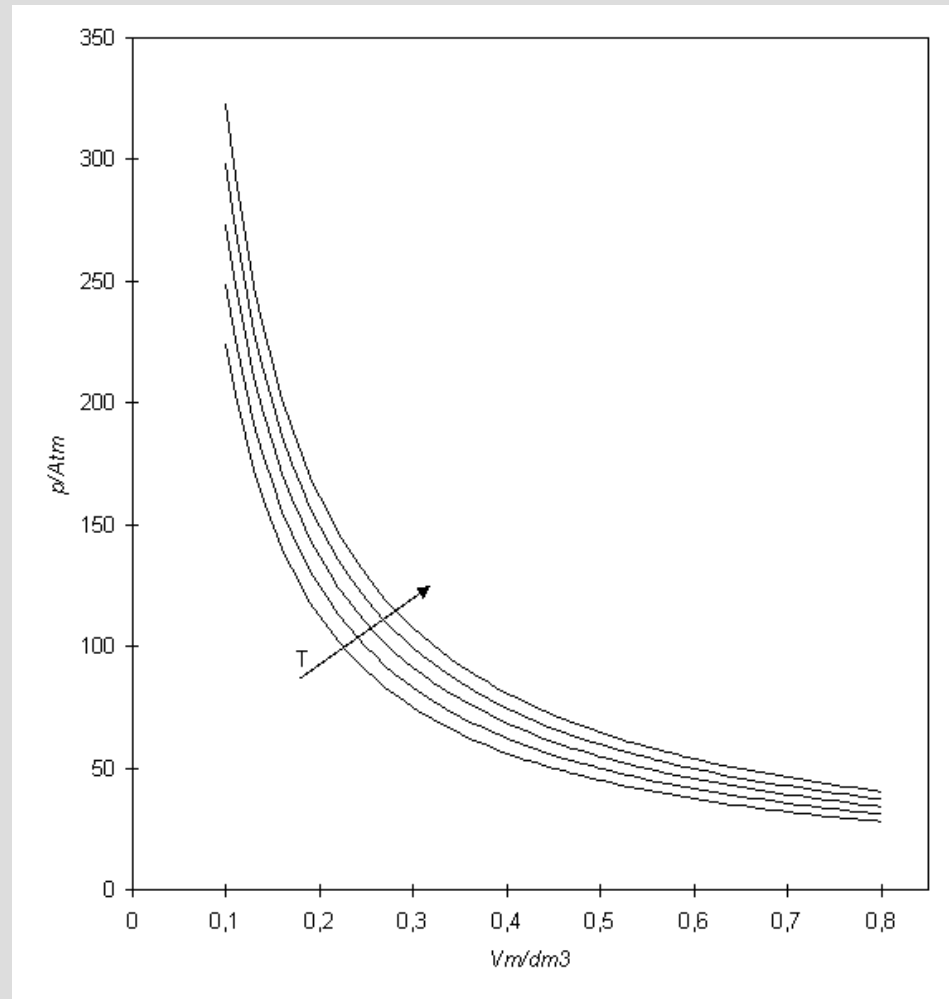
Gas ideali

- I gas sono uno stato di aggregazione della materia caratterizzato dal non avere né forma né volume proprio.
- In condizioni ideali, il comportamento dei gas è descritto dall'equazione di stato dei gas perfetti:

$$PV = nRT$$

$$R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Curva p-v gas ideale



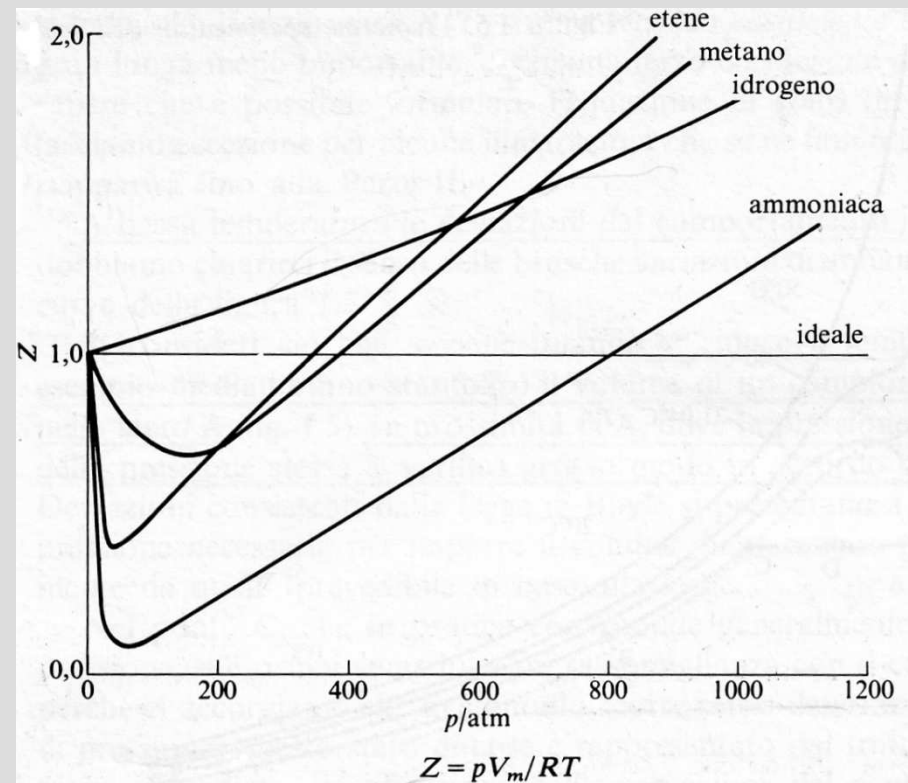
Gas reali

- I gas reali si discostano dalla legge di stato perché sono presenti forze attrattive e repulsive
- La relazione pressione-volume diviene più complessa
- In certe condizioni il gas può liquefare

Fattore di compressibilità

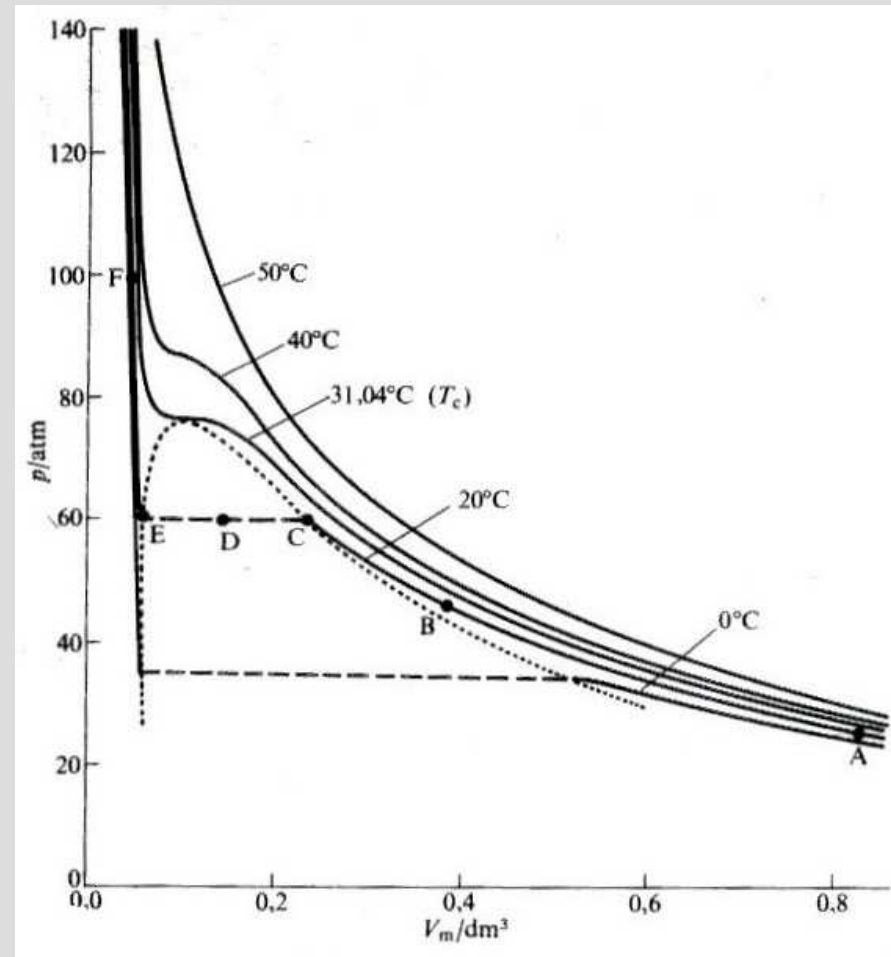
$$Z = \frac{\text{volume molare effettivo}}{\text{volume molare ideale}} = \frac{V_{m,eff}}{\frac{RT}{P}} = \frac{PV_{m,eff}}{RT}$$

- Se il gas è ideale $Z=1$
- Se $Z > 1$ il volume effettivo è maggiore di quello ideale (\rightarrow forze repulsive)
- Se $Z < 1$ il volume effettivo è minore di quello reale (\rightarrow forze attrattive)



Gas reali

- **Temperatura critica (T_c):** temperatura al di sotto della quale un gas può liquefare al crescere della P
- **Pressione critica:** pressione oltre la quale il gas coesiste con il liquido



Temperatura critica

Gas	Temperatura critica	
	K	°C
Azoto (N ₂)	126,3	-146,9
Ossigeno (O ₂)	154,8	-118,4
Argon (Ar)	150,7	-122,5
Anidride Carbonica (CO ₂)	304,2	31,1
Neon (Ne)	44,4	-228,8
Elio (He)	5,21	-267,9
Metano (CH ₄)	191,1	-82,1
Kripton (Kr)	209,4	-63,8
Idrogeno (H ₂)	33,2	-240,0
Acetilene (CH≡CH)	308,7	35,5
Ammoniaca (NH ₃)	647,4	374,3
Ossido di Carbonio (CO)	133,2	-140,0

Massa e densità

- *Massa volumica* (ρ): è espressa in termini di kg/m^3 o di g/l .
- *Densità relativa all'aria* (d):

$$d = \frac{\text{massa volumica del gas}}{\text{massa volumica dell'aria}}$$

- Ci si riferisce all'aria secca.
- La massa volumica dell'aria secca è $1,29 \text{ kg/m}^3$

Densità dei gas

Gas	Densità relativa all'aria
Azoto (N ₂)	0,97
Ossigeno (O ₂)	1,10
Argon (Ar)	1,38
Anidride Carbonica (CO ₂)	1,52
Neon (Ne)	0,70
Elio (He)	0,14
Metano (CH ₄)	0,55
Kripton (Kr)	2,89
Idrogeno (H ₂)	0,07
Acetilene (CH≡CH)	0,90
Ammoniaca (NH ₃)	0,59
Ossido di Carbonio (CO)	0,97

Classificazione gas tecnici in base all'immagazzinamento

- I gas tecnici si classificano, in base alle loro proprietà in:
 - 1) Gas compressi
 - 2) Gas liquefatti
 - 3) Gas liquefatti fortemente refrigeranti
 - 4) Gas disciolti

Gas compressi

- Sono gas la cui temperatura critica è inferiore a 263 K (-10 °C)
- Non possono quindi essere liquefatti in condizioni di manipolazione normale
- Si trovano nelle bombole come gas ad alta pressione (tipicamente attorno a 200 Atm)
- Il riempimento delle bombole avviene per controllo della pressione
- Appartengono a questa categoria: *azoto, ossigeno, gas nobili, idrogeno.*

Gas liquefatti

- Gas la cui temperatura critica è $\geq 263 \text{ K}$ ($-10 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Al di sopra di una certa pressione (P_C), a temperatura ambiente, vengono liquefatti.
- Nella bombola è presente il liquido in equilibrio col proprio gas alla pressione uguale alla tensione di vapore
- La bombola viene riempita per pesata
- Il volume della fase liquida rappresenta circa l'80% del volume della bombola
- Appartengono a questa categoria *anidride carbonica ed ammoniaca*

Gas liquefatti fortemente refrigerati

- Gas che vengono conservati a temperature inferiori allo zero
- Per esempio ossigeno, argon ed azoto liquefatti
- Devono essere trasportati in recipienti isolati mantenuti a basse temperature

Gas disciolti

- Gas formati da sostanze che necessitano di essere disciolte in un solvente

Esempio: *acetilene*

L'acetilene viene trasportata in soluzione di acetone assorbita su supporto poroso molto leggero (porosità del 90%)

Classificazione dei gas in base alle proprietà

- Comburenti
- Combustibili
- Inerti
- Tossici
- Tossici corrosivi

Gas comburenti

- Gas che permettono e mantengono la combustione in presenza di un combustibile
- Esempio: *ossigeno e aria compressa*, ma anche *protossido di azoto (ossido di diazoto, N₂O)*

Gas combustibili

- Gas che possono bruciare in presenza di un comburente (infiammabili)
- Esempio: *metano, acetilene, etilene, propano, butano, idrogeno.*

Gas neutri o inerti

- Sostanze gassose non reattive
- Esempio: *elio, neon, argon, azoto.*
- Proprietà:
 - Non mantengono la vita
 - Non permettono né mantengono la combustione

Gas tossici

- Gas composti da sostanze nocive per l'organismo a partire da una certa concentrazione e per una certa durata di esposizione
- Una sostanza è tossica quando può determinare disturbi reversibili o irreversibili dei normali processi fisiologici
- Esempio: *monossido di carbonio, cianogeno, cloro.*

Gas corrosivi

- Gas composti da sostanze che reagiscono chimicamente corrodendo con metalli, vestiti, tessuti umani.
- Esempio: *cloro*.

Prevenzione

- Le misure di prevenzione principali legate all'utilizzo di gas sono:
 - Controllare ed eliminare le fughe
 - Ventilare l'ambiente
 - Controllare il tenore di gas o vapore
 - Inertizzare le atmosfere

Fughe

- Rilascio involontario di gas nell'atmosfera.
- Una fuga può essere prodotta da:
 - Difetto di tenuta delle connessioni di una tubazione o di un contenitore
 - Fuoriscita di gas o vapore da una valvola, da un rubinetto, da un fusto o da un flacone lasciati aperti
- La presenza di una fuga può essere controllata mettendo un po' di liquido tensioattivo nel punto da cui si sospetta fuoriesca il gas

Ventilazione

- La ventilazione dei locali ha lo scopo di assicurare un certo numero di ricambi/ora tale da diluire il gas o vapore rendendolo non più (o meno) pericoloso.
- La ventilazione può essere naturale (aerazione) o meccanica (forzata)
- La prima si attua nei depositi
- Nei laboratori è presente ventilazione forzata

Ventilazione forzata

- Nella realizzazione di un impianto di ventilazione in un locale in cui devono essere usati gas si devono prendere in considerazione e seguenti parametri:
 - Estrazione dell'aria da rinnovare dal basso
 - Prelievo dell'aria fresca da una zona distante da quella da cui fuoriesce quella espulsa
 - La capacità di estrazione deve essere tale da creare una piccola depressione
 - La capacità di estrazione deve essere adeguata al tasso di fuga del gas

Controllo del tenore di gas

- Negli ambienti ove c'è la possibilità di formazione di miscele esplosive o di fuga di gas tossici si devono installare detector di gas all'altezza opportuna
- Ve ne sono di vario tipo con sensori a:
 - Conducibilità termica
 - Raggi infrarossi
 - Ionizzazione di fiamma
 - Semiconduttori
 - Combustione catalitica

Inertizzazione

- Operazione di aggiunta di un gas inerte ad una miscela esplosiva/infiammabile allo scopo di ridurre il tenore di ossigeno e portarla sotto il limite di esplosività/infiammabilità
- Questo procedimento è utilizzato:
 - per il “lavaggio” di recipienti e/o tubature,
 - nell'estrazione di solventi infiammabili per distillazione o centrifugazione
 - Per proteggere sostanze infiammabili all'aria

Precauzioni gas comburenti

- Precauzioni:
 - Evitare le fughe
 - Ventilare gli ambienti chiusi
 - Controllare la presenza di ossigeno
 - Segnalare la presenza di comburenti
 - Non accendere fiamme o fumare

Precauzioni gas combustibili

- Prevenzione:
 - Controllo delle fughe: installazione di sensori, sostanze odorigene;
 - Ventilazione
 - Rimozione fonti di innesco, divieto accensione fiamme e fumo
 - Materiale elettrico specifico

Pericoli dei gas inerti

- Si è in **pericolo di vita** dopo:
 - 3 settimane senza mangiare
 - 3 giorni senza bere
 - 3 minuti in apnea
 - 3 inspirazioni senza ossigeno
- La sottossigenazione può essere causata:
 - Evaporazione gas liquefatti: 1 litro di N_2 produce 705 litri di gas
 - Sfiati di tubi o serbatoi di gas diversi da O_2
 - Travasi in prossimità di impianti di ventilazione

Sottossigenazione

I SENSI UMANI NON RILEVANO LA SOTTOSSIGENAZIONE

21% concentrazione normale dell'ossigeno nell'aria

19% sbadigli, stanchezza

14% polso rapido, malessere, vertigini

10% nausea, svenimento rapido

8% coma dopo 40 s, arresto respiratorio, morte

0% coma e arresto respiratorio dopo tre inspirazioni

Sottossigenazione

- Il tenore di O₂ presente in un ambiente può essere rilevato solo da strumenti idonei
- La sottossigenazione può portare ad una attenuazione dell'attenzione, ad una deformazione del giudizio e, in breve tempo, a lesioni cerebrali
- La perdita di conoscenza e il decesso sopravvengono senza nessun preavviso o sensazione di allarme
- I sintomi come sonnolenza, fatica, errori di valutazione possono essere mascherati da uno stato di euforia che induce un falso senso di sicurezza e benessere

Rischio di sottossigenazione

- Il rischio di sottossigenazione è presente nei seguenti casi:
 - **Spazi chiusi**: cunicoli, tombini, serbatoi etc.
 - **Spazi semichiusi**: parti interne di fabbricati, laboratori, fosse sotto i macchinari, canalette etc.
 - **Fughe di gas**: da un recipiente, da una tubazione, da una valvola, da un riduttore etc.
 - **Vaporizzazione gas criogenico**
 - **Fughe da impianti di surgelazione**

Precauzioni gas inerti

- Precauzioni

- Se si avverte una fuga di gas
- Se si vedono vapori di freddo (umidità dell'aria che condensa)
- Se si ha un malessere
- Se un collega ha un malessere

**VALUTARE IL RISCHIO E SE SI HA UN DUBBIO
DARE L'ALLARME ED EVACUARE LA ZONA PERICOLOSA**

- In alcuni Dipartimenti sono presenti armadi con autorespiratori.
- Le maschere antigas non sono efficaci

Precauzioni gas inerti

- Precauzioni
 - Il rischio è presente non appena la percentuale di ossigeno nell'aria scende sotto il 17%
 - Tenute stagne: evitare fughe nell'ambiente
 - Portare sfiati all'esterno
 - Ventilare ambienti chiusi
 - Segnalare la possibile presenza di atmosfere sotto ossigenate
 - Sensori

Gas tossici

- Precauzioni
 - Lavorare sotto cappa
 - Ventilazione
 - Monitoraggio
 - Mezzi di respirazione adeguati
 - DPI: occhiali, guanti, tute ermetiche

Recipienti per gas

- I recipienti per gas sono recipienti destinati a contenere fluidi a pressione diversa da quella atmosferica. Essi sono:
 - *Generatori di vapore*: trasformano un liquido nel relativo vapore da impiegarsi all'esterno del generatore. Sono sempre fissi.
 - *Recipienti di vapore o gas*: fissi o destinati al trasporto. Vi viene introdotto il fluido da utilizzarsi in luoghi diversi da quello di riempimento.

Denominazione recipienti

Limiti di capacità (Litri)	Denominazione recipienti	
	Un solo pezzo	Saldati
Fino a 3	Bombolette	Bottiglie
Da 3 fino a 5	Piccole bombole	Piccoli bidoni
Da 5 fino a 150	Bombole	Bidoni
Da 150 in su	Bomboloni	Serbatoi

Fluidi contenuti

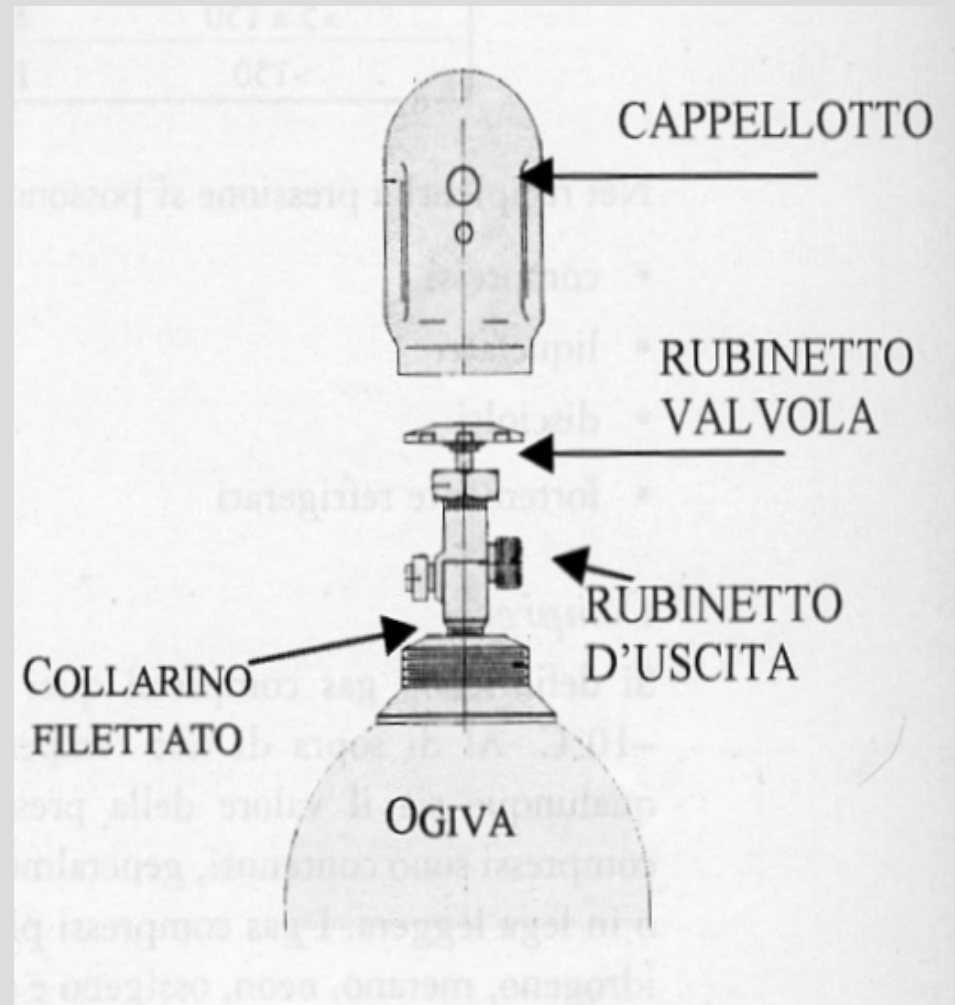
- I recipienti a pressione possono contenere fluidi:
 - Compressi
 - Liquefatti
 - Disciolti
 - Fortemente refrigerati

Bombole

- Le bombole sono recipienti a pressione, generalmente in lega di acciaio, destinati a contenere e trasportare gas:
 - Compressi
 - Disciolti
 - Liquefatti
- Le bombole devono:
 - garantire una tenuta ermetica
 - Resistere alle variazioni di pressione
 - Resistere alla proprietà meccaniche e chimiche del contenuto

Elementi bombola

- Le bombole sono costituite da un cilindro con sommità ogivale su cui è fissato un rubinetto di uscita con valvola ed un cappellotto di protezione



Identificazione bombole

- Le bombole devono recare i seguenti dati:
 - **Punzonatura** effettuata all'atto della costruzione
 - **Pressione di servizio a 15 °C** (in funzione del tasso di riempimento)
 - **Pressione di collaudo idraulico**
 - **Capacità geometrica** in litri
 - **Tipo di materiale**
 - **Tipo di gas** contenuto
 - **Periodicità del collaudo**

Purezza dei gas in commercio

- Il **tenore di impurezza** è espresso per lo più in *ppm*, *ppb* o *ppt*.
- A livello commerciale la purezza è indicata con una simbologia a due cifre. Per esempio:

ARGON N 56

- Il primo numero indica il numero di 9
- Il secondo numero la prima cifra dopo i 9
- Cioè in questo caso l'Ar è puro al 99,9996% ovvero le impurezze sono 4 ppm.

Colorazione bombole

- Per agevolare il loro riconoscimento, le bombole presentano una colorazione caratteristica a seconda del contenuto
- Il colore del corpo della bombola è deciso dal produttore mentre l'ogiva deve rispettare dei colori convenzionali stabiliti dalla norma UNI EN 1089 – 3, recepita con il D.M. 7 gennaio 1999
- La bombola deve inoltre riportare l'etichetta caratteristica della sostanza come ogni imballaggio e gli eventuali segnali di pericolo

Colorazioni vigenti

Gas specifici

- **Acetilene:** MARRONE ROSSICCIO.
- **Ossigeno:** BIANCO;
- **Protossido di azoto:** BLU.
- **Argo:** VERDE SCURO;
- **Azoto:** NERO;
- **Anidride carbonica:** GRIGIO;
- **Elio:** MARRONE.

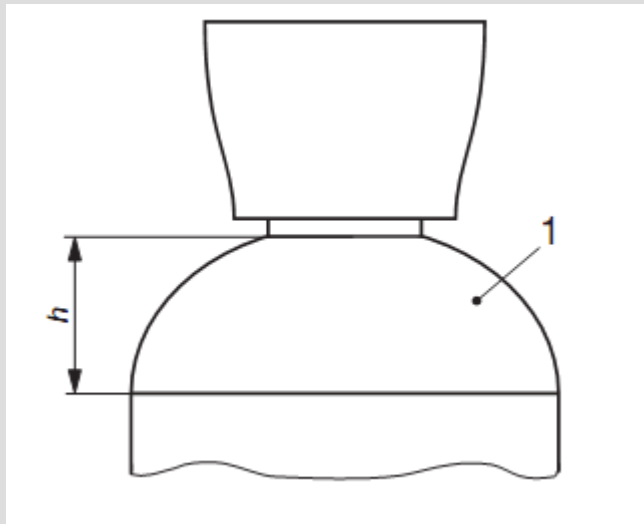
Colorazioni vigenti

In base al rischio

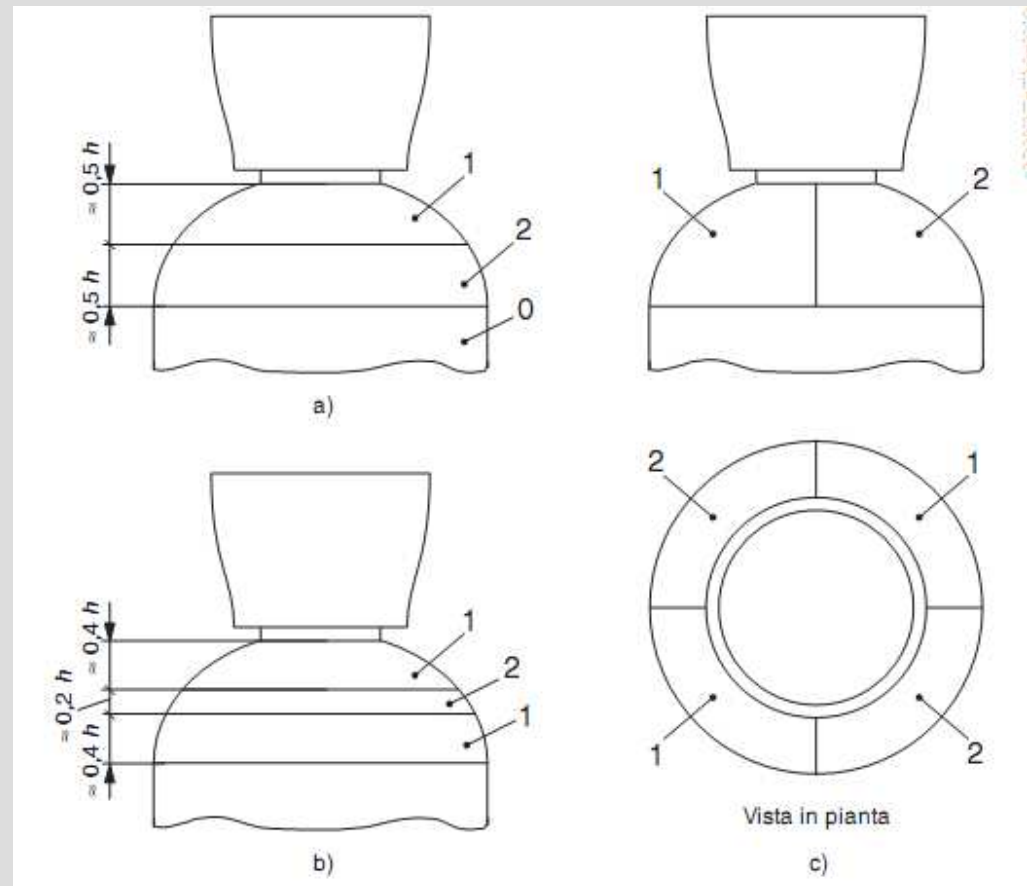
- Ad eccezione dei gas specifici, tutti i gas e le miscele di gas devono essere identificati da una codifica a colori che indica le proprietà del contenuto in conformità alle etichette di pericolo
- **Tossico e/o corrosivo: GIALLO;**
- **Infiammabile: ROSSO;**
- **Ossidante: BLU CHIARO;**
- **Inerte: VERDE BRILLANTE.**

Posizione colorazione

Una colorazione

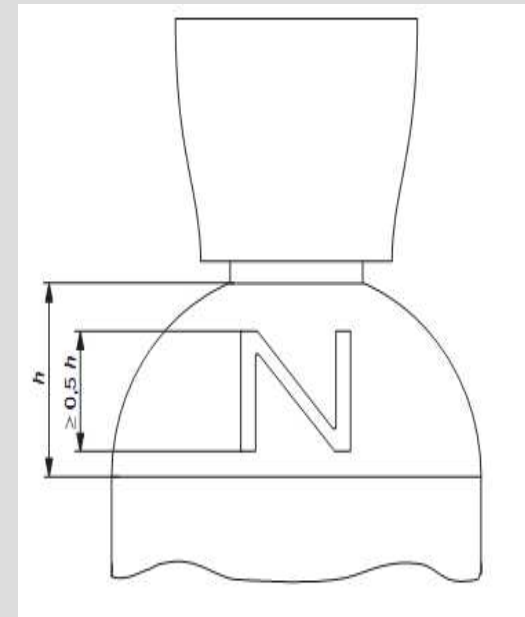


Due colorazioni



Coesistenza fra colorazioni diverse

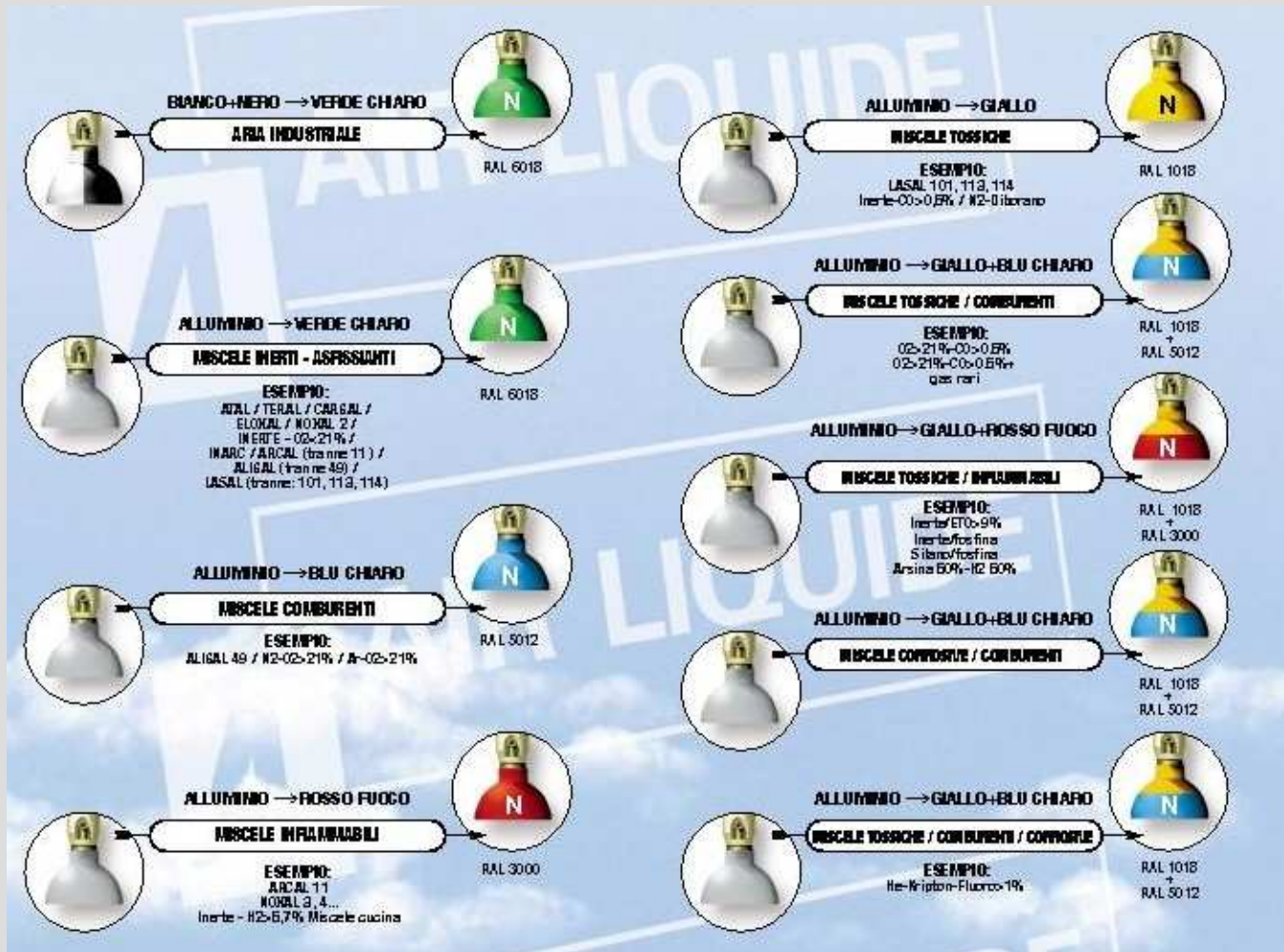
- Prima del 1999 la colorazione delle bombole era diversa in ogni Paese dell'UE;
- Il nuovo sistema di identificazione è obbligatorio dal 10 agosto 1999 per le bombole di nuova fabbricazione, mentre per quelle già in circolazione dal 30 giugno 2006.
- Per questo motivo, tutte le bombole codificate con colore in conformità alla norma europea devono riportare sull'ogiva una doppia marcatura con la lettera "N".
- Queste marcature devono essere in posizione diametralmente opposta e di colore diverso da quello dell'ogiva della bombola.



Colorazione bombole gas puri



Colorazione bombole miscele



Rischi connessi all'uso delle bombole (1)

- I rischi connessi all'uso delle bombole sono:
 - **Peso dei recipienti:** è la causa principale di infortunio con bombole. Una bombola piena può pesare fino a 100 kg.
 - Durante la manipolazione e il trasporto delle bombole occorre usare i guanti e la movimentazione va effettuata con gli appositi carrelli. Per movimentazioni prolungate vanno usate scarpe con puntale di acciaio

Rischi connessi all'uso di bombole (2)

- **Rilasci involontari di gas.** Le bombole possono scoppiare quando la pressione interna aumenta con temperature elevate. Questo rischio è molto forte in caso di incendio
- **Raccordi delle valvole.** Su bombole diverse possono essere montati raccordi diversi. Occorre prestare attenzione quando si collegano le attrezzature perché si possono fare collegamenti errati

Rischi connessi all'uso delle bombole (3)

- **Uso improprio dei recipienti.** È pericoloso utilizzare i contenitori di gas, pieni o vuoti, per usi diversi da quelli per cui sono stati costruiti
- **Stoccaggi.** Le bombole vanno tenute in appositi locali, asciutti, freschi e ben aerati con accesso controllato. Possono essere tenute dentro i laboratori solo in casi eccezionali. In ogni caso devono essere assicurate ad un supporto fisso.

Precauzioni nell'uso delle bombole

- Non trasportare mai una bombola senza il cappellotto
- Non usare il cappellotto come punto di presa
- Non lasciare le bombole sotto montacarichi o altri oggetti pesanti i cui movimenti possano urtarle o che possano cadervi sopra
- Non trasportare le bombole facendole rotolare sul pavimento
- Non utilizzare le bombole come rulli, supporti, incudini o fonte di innesco di archi elettrici
- Non sottoporre le bombole a urti meccanici violenti
- Non utilizzare bombole con periodo di revisione scaduto
- Non lubrificare mai le parti da collegare con olii, grassi etc.

Criogenici

- I liquidi criogenici generalmente impiegati sono *azoto, argon, elio ed anidride carbonica*.
- I pericoli potenziali manipolando queste sostanze derivano dalle seguenti caratteristiche:
 - **sono estremamente freddi** (l'elio è il più freddo),
 - **piccolissime quantità di liquido vengono convertite in grandi volume di gas** (ad esempio 1 litro di azoto liquido si espande, in condizioni standard, in circa 700 litri di gas) con conseguente riduzione della quantità di ossigeno nell'ambiente.

Rischi nell'uso dei criogenici

- I rischi principali derivano da:
 - contatto di parti del corpo con la sostanza criogenica,
 - riduzione della quantità di ossigeno nell'aria ambiente. Questi rischi sono superiori a quelli che si hanno con i gas compressi

Misure di prevenzione

- evitare il contatto accidentale con liquidi criogenici o gas evaporati che si trovano ancora a temperature molto basse, in quanto può provocare ustioni altrettanto gravi di quelle causate da temperature elevate,
- mantenere i contenitori dei liquidi criogenici in aree ben ventilate in quanto, pur non essendo sostanze tossiche, possono provocare asfissia, in funzione delle dimensioni del locale.
- In funzione delle dimensioni del locale e della quantità di gas criogenico conservata può essere necessario predisporre un rilevatore del livello di ossigeno in aria, collegato ad un sistema di allarme

Misure di prevenzione

- effettuare il trasporto dei contenitori di gas criogenico con appositi carrelli. Non usare ascensori.
- le operazioni di travaso dell'azoto liquido devono essere fatte da operatori opportunamente informati sui rischi potenziali associati alla manipolazione.
- durante le operazioni di travaso:
 - indossare i dispositivi di protezione idonei quali guanti resistenti al freddo e se necessario visiera o occhiali,
 - evitare ogni contatto diretto con le sostanze criogeniche,
 - mantenere attivo l'impianto di areazione o spalancate le aperture verso l'esterno,