

## 4.7 LIQUIDI CRIOGENICI

Vengono considerati liquidi criogenici i liquidi con punto d'ebollizione inferiore a  $-73^{\circ}\text{C}$ , i più comuni rientrano nella categoria dei gas atmosferici liquefatti: azoto, ossigeno, anidride carbonica, argon. La maggior parte delle precauzioni per la sicurezza osservate per i gas compressi sono applicabili anche ai liquidi criogenici a cui vanno però addizionati i pericoli derivanti direttamente dal particolare stato fisico dei liquidi stessi, cioè la temperatura estremamente bassa, da cui lo sviluppo per evaporazione di grandi volumi di gas a partire da piccole quantità di liquido e la tendenza all'accumulo dei vapori freddi negli strati più bassi dell'ambiente.

In generale i principali pericoli connessi con l'utilizzo dei liquidi criogenici sono: contatto, sottossigenazione, incendio o esplosione, tossicità. Per evitare e ridurre al minimo tali pericoli occorre conoscere le particolari proprietà dei fluidi criogenici e le modalità più corrette da seguire per il loro utilizzo.

### 4.7.1 Rischi correlati

#### 4.7.1.1 Contatto

Il contatto con liquidi criogenici provoca sulla pelle lesioni del tutto simili ad ustioni (ustioni criogeniche o bruciature fredde). L'entità del danno aumenta con il diminuire della temperatura e con il prolungarsi della durata del contatto. Particolare attenzione occorre porre nel proteggere mucose e tessuti particolarmente sensibili come gli occhi, essi infatti possono essere danneggiati anche da una esposizione che, normalmente, sarebbe troppo breve per intaccare la pelle. L'azione anestetizzante del freddo talvolta provoca congelamenti senza che ci si accorga di ciò che sta avvenendo: guanti non adatti bagnati nell'idrogeno liquido, ad esempio possono provocare molto facilmente il congelamento di una mano. Si possono anche avere effetti del freddo sui polmoni. Una breve esposizione può causare sensazioni di malessere, mentre una prolungata esposizione ai vapori di gas freddi, respirabili oppure no, può produrre seri effetti sui polmoni.

L'unica soluzione è quindi quella di evitare il contatto e ciò è possibile indossando sempre gli appropriati dispositivi di protezione individuale e seguendo scrupolosamente precise norme comportamentali.

#### 4.7.1.2 Asfissia

L'evaporazione anche di una piccola quantità di liquido criogenico può sviluppare grandi volumi di gas che in un locale chiuso o scarsamente ventilato può portare ad una carenza d'ossigeno. Poiché la maggior parte dei liquidi criogenici sono incolori e inodori questo pericolo non può essere evidenziato senza uno speciale equipaggiamento.

I sintomi di una deficienza d'ossigeno sono (concentrazione dell'ossigeno in %):

- 19% - 15%: riduzione della velocità di reazione;
- 15% - 12%: difficoltà di coordinazione, polso accelerato, respiro faticoso;
- 12% - 10%: vertigini, labbra blu, capacità di giudizio alterata;
- 10% - 8%: nausea, vomito, incoscienza;
- 8% - 6%: entro 4-8 minuti danni cerebrali, morte entro 8 minuti;
- 4%: coma entro 40 secondi, assenza di respiro, morte.

Per ovviare a problemi di tal genere è opportuno:

- lavorare in locali con un'adeguata ventilazione;
- scegliere dei recipienti che abbiano una capacità tale che il passaggio allo stato gassoso di tutto il contenuto teorico del recipiente non superi 1/3 del volume (in m<sup>3</sup>) del locale;
- dotare le postazioni di rilevatori d'ossigeno.

#### **4.7.1.3 Tossicità**

La maggior parte dei liquidi criogenici utilizzati non sono tossici, fra quelli tossici si annoverano il monossido di carbonio (CO), il fluoro (F<sub>2</sub>) e l'ozono (O<sub>3</sub>). Per quanto riguarda le caratteristiche di pericolo di tali sostanze, è necessario far riferimento alle schede di sicurezza specifiche.

#### **4.7.1.4 Riduzione della visibilità**

In presenza di un flusso di gas freddo si possono generare nebbie dovute alla condensazione del vapore d'acqua dell'aria circostante, che possono anche causare una sensibile riduzione della visibilità.

#### **4.7.1.5 Incendio o esplosione**

L'idrogeno liquido dovrebbe essere considerato con attenzione essendo per sua natura altamente infiammabile e bruciando con una fiamma quasi invisibile. Una fessura in un sistema con idrogeno può provocare l'ignizione elettrostatica del gas che fuoriesce. Inoltre, l'espansione rapida dell'idrogeno criogenico può creare una situazione esplosiva a causa della sua bassa temperatura; l'idrogeno liquido può infatti condensare l'aria rendendola più ricca d'ossigeno e creando così una miscela esplosiva.

La concentrazione normale dell'ossigeno è del 21%. Un aumento al 25% provoca un incremento significativo della possibilità d'incendio. A concentrazioni del 30% e superiori c'è un notevole rischio di incendio per vestiti e simili. Anche alcuni materiali normalmente resistenti al fuoco possono bruciare in concentrazioni di ossigeno maggiori del 30%. Inoltre, le atmosfere arricchite in ossigeno causano la reignizione spontanea di incendi estinti.

È bene ricordarsi di non utilizzare mai, per raffreddare miscele infiammabili, bagni con azoto o aria liquida in presenza d'aria, poiché l'ossigeno può condensare dall'aria creando pericolo d'esplosione.

### **4.7.2 Procedure da adottare nella manipolazione dei liquidi criogenici**

#### **4.7.2.1 Dispositivi di protezione individuale**

Durante tutte le operazioni in cui c'è la possibilità d'entrare in contatto con liquidi criogenici o vapori da essi generati (travaso, immersione o estrazione di oggetti, è necessario indossare i seguenti dispositivi di protezione individuale:

- Protezione del volto: occhiali di protezione o schermo facciale;
- Protezione delle mani: guanti di materiale resistente al freddo (rispondente alla normativa CE EN511). I guanti devono calzare in maniera ampia in modo da poterli gettare via rapidamente nel caso penetrasse del liquido all'interno;
- Protezione dei piedi: indossare sempre calzature alte, chiuse e che isolino dal freddo;

- Protezione del corpo: camici, tute o grembiuli di materiale isolante.

#### 4.7.2.2 *Procedure di sicurezza generali*

- seguire sempre le indicazioni riportate nelle schede di sicurezza della sostanza che la ditta fornitrice deve rilasciare all'atto del primo acquisto e comunque disponibili on-line;
- maneggiare sempre i liquidi con la massima cautela;
- tenersi sempre ad una distanza adeguata (di sicurezza) da un liquido che bolle e schizza e dal gas da esso emanato;
- indossare sempre i dispositivi di protezione individuale;
- è necessario utilizzare calzature alte e chiuse;
- quando si maneggiano dei liquidi in contenitori aperti, è necessario che i pantaloni ricadano all'esterno delle calzature in modo da non correre il rischio che parte del liquido entri all'interno;
- eseguire sempre lentamente le operazioni di riempimento di un recipiente caldo e di immersione/estrazione di materiali dal liquido, per minimizzare i rischi di ebollizione o schizzi;
- evitare sempre il contatto di qualsiasi parte del corpo non protetta, con tubazioni o recipienti contenenti gas atmosferici liquefatti; il metallo estremamente freddo può infatti aderire saldamente alla pelle, lacerandola;
- usare sempre delle tenaglie o delle pinze (MAI LE MANI), per introdurre/estrarre materiali in liquidi criogenici;
- non riempire MAI i contenitori oltre il livello di sicurezza: l'eccesso di liquido aumenta il tasso di evaporazione ed il rischio che questo fuoriesca nel trasporto;
- per il trasferimento di contenitori pieni, utilizzare sempre carrelli appropriati;
- ricordarsi che gli oggetti normalmente morbidi e pieghevoli a temperatura ambiente, diventano estremamente duri e fragili alla temperatura dei liquidi criogenici;
- stoccare ed utilizzare i liquidi criogeni in sistemi chiusi con pressione positiva per prevenire l'infiltrazione e solidificazione dell'aria o di altri gas, la cui conseguenza potrebbe essere l'ostruzione di passaggi di sfogo e valvole di sicurezza.

#### 4.7.2.3 *Procedure di sicurezza per la detenzione ed il trasporto*

- devono essere usati soltanto contenitori studiati appositamente per contenere gas liquefatti evitando di riempirli troppo velocemente quando la temperatura sia troppo elevata. Occorre comunque che tutti i contenitori siano di tipo aperto oppure protetti da uno sfiato o altro dispositivo di sicurezza che permetta lo scarico del gas. Quando si usa uno speciale tappo distributore a pressione con sfiato, come nel caso di piccoli contenitori portatili, controllare lo sfiato ad intervalli regolari per accertarsi che non sia ostruito dall'umidità atmosferica ghiacciata. I grandi recipienti di deposito non aperti devono essere muniti di dispositivi di limitazione della pressione. Utilizzare solo i tappi forniti con i contenitori. Non chiudere mai i contenitori di piccole dimensioni, bensì coprirli quando non sono in uso per proteggere lo sfiato dall'umidità. I contenitori vanno riempiti solo con liquidi che essi sono destinati a contenere;
- prima di provvedere al riempimento di un contenitore non vuoto, assicurarsi della natura del liquido contenuto, in caso dubbio, è bene astenersi dall'operazione. Mescolando due liquidi criogeni diversi si causa l'evaporazione di quello a più basso punto d'ebollizione;

- il personale autorizzato al trasporto deve essere informato e formato riguardo i rischi e le misure di prevenzione e protezione. Le norme specifiche sul trasporto da conoscere sono quelle trascritte al punto 14 delle schede di sicurezza;
- evitare il trasporto su veicoli dove la zona di carico non è separata dall'abitacolo;
- assicurarsi che il conducente sia informato del rischio potenziale del carico e sappia cosa fare in caso di incidente o di emergenza;
- prima di iniziare il trasporto assicurarsi:
  - che il carico sia ben assicurato;
  - che la valvola della bombola sia chiusa e che non perda;
  - che il tappo cieco della valvola, ove fornito, sia correttamente montato;
  - che il cappello (ove fornito) sia correttamente montato;
  - che vi sia adeguata ventilazione;
- spostare i contenitori dell'azoto (siano essi pieni o vuoti) evitando urti che potrebbero provocare un'evaporazione incongrua e dar luogo ad un aumento di flusso di gas attraverso i dispositivi di sfogo;
- effettuare il trasporto dei contenitori del gas criogeno con appositi carrelli;
- fissare in modo sicuro ed indipendente ciascun contenitore;
- non lubrificare valvole o riduttori con oli e grassi, in quanto si accentua il rischio di fuoriuscite indebite di gas dal contenitore. Inoltre la temperatura molto bassa del criogeno può provocare la condensazione dell'ossigeno presente nell'aria sulle valvole e sugli sfiami: se queste superfici sono rivestite di olio o altro lubrificante vi è potenzialmente il rischio di incendio;
- controllare, secondo le indicazioni della ditta fornitrice, il corretto funzionamento delle valvole di sicurezza dei contenitori di liquido criogeno, in quanto il trasferimento di una piccola quantità di calore al liquido determina l'espansione del liquido stesso;
- se la consegna comporta l'uso di un ascensore, essa deve avvenire senza accompagnamento o più precisamente: un operatore si posiziona al piano di arrivo, per il ritiro del contenitore, mentre un secondo operatore lo invia, senza salire;
- verificare che la ventilazione all'interno dell'eventuale locale dove sono stoccati i contenitori, sia pieni che vuoti, sia adeguata.

#### **4.7.2.4**      *Procedure di sicurezza per il travaso*

- le operazioni di travaso devono essere effettuate da operatori opportunamente informati sui rischi potenziali associati alla manipolazione di gas compressi e/o criogeni e istruiti in merito alle misure di prevenzione e protezione;
- è obbligatorio indossare i Dispositivi di Protezione Individuale idonei (guanti resistenti al freddo, visiera o occhiali, grembiule, scarpe) per tutto il tempo necessario all'operazione. Durante le operazioni di travaso bisogna controllare la pressione sul contenitore, evitando ogni contatto diretto con la sostanza criogenica;
- prima di procedere ad un travaso è necessario accertarsi che il contenitore ricevente sia vuoto e non contenga acqua o altri liquidi criogenici;

- usare un imbuto ogni qual volta si versino gas liquefatti in un vaso Dewar o altro contenitore di piccole dimensioni. Quando risulta pericoloso o scomodo inclinare il contenitore, usare un tubo di travaso per estrarre il liquido. Immergere a fondo il tubo di travaso nel liquido, fino a che il materiale di guarnizione o il tappo sul tubo di travaso formi una tenuta con il collo del contenitore. L'evaporazione normale produce di solito una pressione adeguata per l'estrazione del liquido;
- non lavorare da soli. Nel caso in cui una persona si sentisse intontita o perdesse i sensi, trasportarla immediatamente in un'area ben ventilata ed attivare le procedure di pronto soccorso;

#### 4.7.2.5 Procedure d'emergenza

La possibilità di rilascio nell'ambiente di lavoro di liquidi criogenici richiede la stesura di appropriate procedure d'emergenza. Per prevenire situazioni d'emergenza o permettere di risolvere velocemente i problemi, è fondamentale saper riconoscere i segnali che precedono un cedimento nel sistema di contenimento. Questi possono essere:

- pressioni elevate indicate sul manometro di controllo;
- inattesa formazione di brina sul sistema di contenimento;
- scarso o anormale sfiato nel sistema di contenimento;
- allarmi indicanti bassi livelli d'ossigeno nell'area di lavoro;
- un rumore inusuale o assenza del normale rumore di sfiato.

I segnali tipici del rilascio di un grosso quantitativo di liquido criogenico sono un aumento del rumore di fondo e la formazione di un pennacchio di nebbia bianca. In questo caso, anche se il pericolo di sottossigenazione soprattutto in locali scarsamente ventilati non è mai da trascurare, in genere l'evento dannoso più probabile è il contatto con gas o liquido a bassissima temperatura, con le conseguenze precedentemente menzionate.

Nel caso che il rilascio non sia di grossa entità (come ad es. nel caso di un dewar di piccole dimensioni), può essere sufficiente trasportare il contenitore all'esterno e lasciare che i vapori si liberino in atmosfera. Nel caso che ciò non sia possibile, è bene aumentare la ventilazione nell'area ed evacuare la zona.