

# Instrukcja bezpieczeństwa **1**

## Postępowanie z silnie oziębionymi skroplonymi gazami

### 1. Uwagi wstępne

Gaz lub ciecz jest w stanie silnie oziębionym (kriogenicznym), jeśli jego temperatura leży znacznie poniżej temperatury otoczenia (tj. poniżej  $-50^{\circ}\text{C}$ ). W poniższej tabeli ujęto te gazy, które są często stosowane w stanie silnie oziębionym. Instrukcja ta podaje zalecenia bezpiecznego obchodzenia się z silnie oziębionymi skroplonymi gazami. Nie określono tu wiążących przepisów bezpieczeństwa, lecz je uzupełniono.

### 2. Ogólne informacje o silnie oziębionych gazach skroplonych

Własności chemiczne silnie oziębionych gazów skroplonych są zasadniczo takie same, jak w temperaturze otoczenia. Dodatkowo należy uwzględnić własności fizyczne wynikające z niskiej ich temperatury. Z własności tych wynikają dodatkowe środki bezpieczeństwa, które muszą być przestrzegane przy obchodzeniu się ze skroplonymi, silnie oziębionymi gazami, w następujących przypadkach:

- Kontakt z ciałem: bezpośredni kontakt z cieczami o niskiej temperaturze może powodować odmrożenia, lub poparzenia. Środki pierwszej pomocy można odnaleźć w instrukcji dot. oparzeń i odmrożeń.
- W szczególności rozpryskana ciecz może uszkodzić oczy.
- Kruchość: materiały (np. większość tworzyw sztucznych, stal konstrukcyjna) stają się bardzo kruche w niskich temperaturach.

### 3. Środki ostrożności

Środki ostrożności podane w tym rozdziale stosuje się do wszystkich silnie oziębionych gazów. Należy stosować się do nich i do zaleceń podanych w kartach charakterystyki gazów, oraz w innych stosownych instrukcjach bezpieczeństwa, np. dotyczących zubożenia, wzbogacenia atmosfery w tlen, itp.

#### 3.1 Środki ochrony osobistej

Środki ochrony osobistej używane konsekwentnie, chronią przed kontaktem z silnie oziębionymi gazami, cieczami lub wyposażeniem, co pozwala na praktyczne wyeliminowanie szkód dla zdrowia. Odzież powinna być czysta, sucha i wykonana z włókien naturalnych. Nie powinna być ona zbyt ciasna, co pozwala na szybkie jej zdjęcie, po obłaniu się oziębioną cieczą. Ramiona i nogi muszą być całkowicie okryte. Nie należy używać odzieży z otwartymi kieszeniami, przerwanymi nogawkami lub rękawami. Należy nosić dobrze izolujące buty z suchych, odpornych na pęknięcie materiałów (np. skóra, Kevlar®), jeśli wykonuje się pracę przy zimnych częściach instalacji i zachodzi możliwość opryskania. Buty powinny być luźne, aby można je było szybko zdjąć, w przypadku wiania się do środka silnie oziębionej cieczy. Jeśli istnieje zagrożenie opryskania oczu silnie oziębioną cieczą, należy używać osłony na twarz, np. przy przelewaniu kriogenicznej cieczy, przyłączaniu lub odłączaniu węży lub zanurzaniu przedmiotów w cieczy. Okulary mogą nie stanowić wystarczającej ochrony. Przy pracy z silnie oziębioną cieczą należy nosić buty bezpieczeństwa w dobrym stanie. Podeszwy powinny być profilowane. Przy pracy z kriogenicznymi gazami palnymi

(np. z ciekłym wodorem, LPG, LNG) należy nosić buty na podszewie przewodzącej (tzw. antystatycznej). Buty z cholewami nie są zalecane, ponieważ nie można ich szybko zdjąć. Ponieważ zgazowane cieczce o niskiej temperaturze powodują zubożenie atmosfery w tlen, zaleca się stosowanie aparatów oddechowych. Patrz instrukcja bezpieczeństwa dot. atmosfery zubożonej w tlen.

#### 3.2 Szczególne zalecenia przy pracy z gazami skroplonymi, silnie oziębionymi.

Gazy skroplone, silnie oziębione są na ogół pod ciśnieniem atmosferycznym w stanie wrzenia. Przy przelewaniu gazów skroplonych do naczyń mających temperaturę otoczenia, wrzenie gazu gwałtownie przybiera na sile. Ciecz kriogeniczna jest rozpryskiwana i wyrzucana na zewnątrz przez odparowany w dużych ilościach gaz. Dlatego należy chronić twarz i ręce. To samo dotyczy przedmiotów o temperaturze otoczenia (lub cieplejszych) zanurzanych w gazie. Jeśli pojemniki lub przedmiot ma temperaturę gazu skroplonego, odparowanie gazu nie jest gwałtowne, ale ciecz nadal jest w stanie wrzenia. Dopływ ciepła sprawia, że skroplony gaz wyrzucany jest z naczynia, jeśli jest ono otwarte (np. naczynia Dewara). W zamkniętych naczyniach następuje wzrost ciśnienia. Im lepsza izolacja naczynia tym wolniejszy wzrost ciśnienia. Z jednego litra skroplonego gazu oziębionego, powstają znaczące ilości gazu (patrz tabela wiersz 6). Dlatego zaleca się taką wentylację tych pomieszczeń, w których operuje się gazami skroplonymi w otwartych naczyniach, która odprowadzi co najmniej powstały przez odparowanie gaz. Wystarczająca wentylacja powinna zapewnić utrzymanie zawartości tlenu w otoczeniu bez większych zmian: wzrost zawartości tlenu powyżej normalnej zawartości 21% obj. do ponad 23% obj., zwiększa zagrożenie pożarem. Dlatego oziębiony, skroplony tlen nie może być przechowywany w otwartych naczyniach. Gazy skroplone podane w tabeli nie mogą spowodować zatrucia, gdyż nie są toksyczne. Mogą one (oprócz tlenu) jednak spowodować obniżenie zawartości tlenu w powietrzu, co przy stężeniach poniżej 15% może prowadzić do uduszenia. Należy zauważyć, że ditlenek węgla w niskich stężeniach może prowadzić do poważnych zaburzeń oddychania. Stężenia ditlenku węgla ponad ok. 20% powodują śmierć w ciągu kilku sekund. Z uwagi na niebezpieczeństwo zapalenia się, stężenia tlenu ponad 23% są niebezpieczne dla ciała. Dalsze informacje na ten temat w instrukcjach bezpieczeństwa dot. niedoboru tlenu i wzbogacenia w tlen. Przebywanie w powietrzu oziębionym przez kriogeniczne gazy, może prowadzić do wyziębienia organizmu oraz do zaburzeń czynności płuc przy wdychaniu powietrza oziębionego przez gaz o niskiej temperaturze. Gdy silnie oziębione gazy mieszają się z powietrzem, może tworzyć się mgła w wyniku kondensacji wilgoci pod wpływem niskiej temperatury. Jeśli wyciek gazu jest większy, powstała mgła może utrudnić widoczność i orientację. Należy zauważyć, że również poza obszarem zamglenia należy się liczyć z wyraźną zmianą składu powietrza. Wszystkie podane w tabeli gazy są w temperaturze wrzenia znacznie cięższe od powietrza. Tam gdzie istnieje możliwość uwolnienia znacznych ilości oziębionych skroplonych gazów,

nie może być żadnych kanałów bez zamknięć cieczowych, otwartych okien do piwnic lub otworów prowadzących do niżej położonych przestrzeni, kanałów itp., gdzie mogłyby się zbierać ciężkie gazy. W tych obszarach istnieje też m.in. zwiększone zagrożenie uduszeniem i pożarem. Przy pracy z gazami obojętnymi (np. z azotem, argonem, helem, CO<sub>2</sub>) nie ma zagrożenia pożarem. Gazy te mogą nawet być stosowane do gaszenia pożarów. Zagrożenie pożarem może powstać wtedy, gdy wycieknie palny oziębiony gaz skroplony (np. skroplony wodór, LNG), ulegający odparowaniu i tworzący z powietrzem mieszaninę wybuchową. Szczególnie wydajna naturalna lub wymuszona wentylacja jest dlatego z reguły konieczna. Tlen, choć sam niepalny, wzmacnia spalanie. Materiały które w normalnej atmosferze są niepalne lub trudno palne, mogą być palne w powietrzu wzbogaconym w tlen lub w samym tlenie. Jeśli zostaną one zapalone, spalanie przebiega szczególnie intensywnie i ze znacznym wydzielaniem ciepła. Materiały palne w powietrzu (np. oleje, asfalt, tworzywa sztuczne, ...) reagują wybuchowo z powietrzem wzbogaconym w tlen lub z samym tlenem, dlatego należy unikać ich kontaktu z tlenem. Przy pracy ze wszystkimi gazami kriogenicznymi, których temperatury są niższe od temperatury wrzenia tlenu (patrz tabela wiersz 2) istnieje zagrożenie kondensacją tlenu atmosferycznego, co może doprowadzić do miejscowego wzbogacenia w tlen. Patrz instrukcja bezpieczeństwa dla atmosfery wzbogaconej w tlen. Materiały konstrukcyjne, które mogą wejść w kontakt z oziębionymi gazami skroplonymi, muszą być odpowiednie do niskich temperatur, tj. nie mogą pękać w niskich temperaturach. Odpowiednia jest np. miedź, stal austenityczna, niektóre stopy aluminium. Spośród tworzyw sztucznych odpowiedni jest w niektórych warunkach PTFE. Dobór materiałów do określonych warunków powinien zostać ustalony ze specjalistą. Jeśli ciecz kriogeniczna może zostać zamknięta między dwoma zaworami, odcinek między nimi powinien zostać zaopatrzone w zawór rozładujący ciśnienie o wystarczającej średnicy. Ciecze te ulegają odparowaniu nawet przy najlepszej izolacji. Powstały w ten

sposób gaz musi zostać odprowadzony przez zawór rozładujący ciśnienie, aby uniknąć rozerwania przewodu. Przed wprowadzeniem skroplonych gazów kriogenicznych do aparatów, zbiorników, rurociągów, armatury, muszą zostać one dokładnie wysuszone. Oziębione gazy doprowadziłyby w przeciwnym wypadku do zamarznięcia wilgoci, co mogłoby zakłócić funkcjonowanie np. zaworów bezpieczeństwa, manometrów, itp. Należy pamiętać o tym, że każdy materiał kurczy się, gdy zostaje oziębiony. Stopień skurczenia się zależy od materiału i od obniżenia temperatury. Zróżnicowana kurczliwość różnych materiałów, może prowadzić do wycieków lub pęknięcia np. przy połączonych śrubami kołnierzach lub innych połączeniach.

#### 4. Ochrona środowiska

Gazy wymienione w tabeli (za wyjątkiem wodoru i LNG), są obecne w atmosferze w różnych ilościach. Jeśli wyparuje mała ilość (kilka litrów) skroplonego gazu, nie wpływa to trwale na skład atmosfery. Jeśli zostanie rozlana niewielka ilość skroplonego gazu, powierzchnia ziemi nie zostanie zanieczyszczona, gdyż ciecz szybko odparuje nie wnikając lub wnikając w niewielkim stopniu w podłoże. Powstałe lokalne przemarznięcie podłoża nie powoduje trwałego uszkodzenia gleby.

#### 5. Uwagi końcowe

Bezpieczne operowanie silnie oziębionym gazem skroplonym jest możliwe tylko wtedy, gdy znane są jego specyficzne własności, a operowanie gazem odbywa się z ich świadomością. Nieodpowiednie obchodzenie się z gazami kriogenicznymi może prowadzić np. do odmrożeń, podczas gdy ten sam efekt jest stosowany świadomie w kriochirurgii.

Innymi słowami:

Własności silnie oziębionych skroplonych gazów mogą być korzystne lub niekorzystne. Należy je po prostu odpowiednio stosować. Na pytanie jak je stosować odpowiedzi udzielają nasi specjaliści.

#### Własności fizyczne niektórych gazów kriogenicznych

		tlen	azot	Argon	wodór	hel	LNG	Ditlenek węgla
1	Symbol chem.	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	He	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
2	Temp. wrzenia przy 1013 mbar w (°C)	-183	-196	-186	-253	-269	-161	-78,5 *)
3	Gęstość cieczy przy 1013 mbar w (kg/l)	1,142	0,808	1,40	0,071	0,125	0,42	1,178 **)
4	Gęstość gazu przy 15°C, 1013 mbar w (kg/m <sup>3</sup> )	1,34	1,17	1,67	0,084	0,167	0,72	1,85
5	Względna gęstość do powietrza przy 15°C, 1013 mbar	1,09	0,95	1,36	0,0685	0,136	0,55	1,51
6	Ilość gazu powstającego z 1l cieczy w (l)	853	691	839	845	749	587	632

\*) temperatura sublimacji

\*\*\*) przy 5,18 bar