



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 696

DATA: 07/10/2013

A P P U N T I

STUDENTE: Marchisa

MATERIA: Sicurezza, Riassunti + Esercizi

Prof. De Michela

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

SOSTANZE PERICOLOSE

Lo sviluppo tecnologico comporta l'uso sempre più massiccio di sostanze chimiche; è quindi importante conoscerle nelle loro individuali e specifiche proprietà e le loro interazioni con i fattori esterni.

RISCHIO TECNOLOGICO è associato alle attività umane che comportano la presenza sul territorio di impianti, infrastrutture che possono costituire fonti di pericolo per l'uomo e per l'ambiente.

Comprende il **RISCHIO di INCIDENTE RILEVANTE**: un'emissione, un incendio o un'esplosione dovuti a sviluppi incontrollati durante l'attività di stabilimenti in cui sono presenti **SOSTANZE PERICOLOSE** che danno luogo ad un pericolo grave per la salute umana o per l'ambiente.

Uno degli elementi che storicamente ha maggiormente inciso sulle cause di incidente è la mancata o carente conoscenza delle caratteristiche delle sostanze manipolate.

La classificazione delle sostanze viene effettuata sulla base delle caratteristiche:

- chimico-fisiche
- tossicologiche
- ecotossicologiche

determinate in base a metodi standard descritti dalle normative negli allegati tecnici.

• PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE

Ciascuna delle proprietà ha una sua influenza sull'esplicazione degli effetti tossici sull'uomo e/o l'ambiente.

- + elevato peso molecolare → minore sarà la facilità di assorbimento da parte dell'organismo
- + alto punto di fusione → maggiore stabilità fisica della sostanza
- + basso punto di ebollizione → più facilmente la sostanza è inalata
- le sostanze liposolubili penetrano più facilmente attraverso la cute e vengono più facilmente bioaccumolabili mentre quelle idrosolubili interessano la via gastrica e quella polmonare.

Considerazioni analoghe sono applicabili all'ambiente.

- **FLASH POINT** (temperatura di infiammabilità): temperatura più bassa alla quale un liquido infiammabile emette vapori in quantità tale

Alcune specie ambientali, considerate come indicatori biologici sono assunte come rappresentative dei diversi comparti (acqua / aria / suolo) difficili però da dividere perché interagiscono tra di loro. L'obiettivo di queste prove è quello di individuare indicatori biologici sufficientemente rappresentativi per fornire informazioni adeguate sulla tossicità delle sostanze in esame nei confronti degli ecosistemi.

- **CARATTERISTICHE TOSSICOLOGICHE:**
 - effetti tossici, acuti o cronici
 - locali o sistemici
 - corrosivi, caustici, incendio, esplosione
 - effetti specifici sulla salute

- **GRAVITÀ:**
 - effetti reversibili o irreversibili
 - proprietà ecotossicologiche
 - pericolo per l'ambiente

PERICOLOSITÀ ACUTA: Me composto esercita la sua azione a seguito di una singola esposizione.

PERICOLOSITÀ CRONICA: Me composto esercita la sua azione a seguito di esposizioni ripetute nel tempo che possono dare effetti cumulativi. Effetti esposizioni multiple possono dare effetti sinergici.

VIE D'ACCESSO ALL'ORGANISMO:

* **INALAZIONE:** riguarda gas, polveri, fumi, aerosol. È la principale via di sostanze tossiche non sono necessariamente irritanti. La soglia di tolleranza non ha nulla a che vedere con i limiti di esposizione.

* **INGESTIONE:** avviene attraverso l'apparato gastro-intestinale, generalmente in seguito di comportamenti impropri (mangiare, bere, fumare) non rispettare norme di igiene, mobili per deposito di alimenti.

* **CONTATTO:** La pelle non costituisce una barriera impermeabile. Avviene in seguito a comportamenti impropri. Acidi, basi e corrosivi provocano effetti acuti, anche le sostanze organiche.

La **DOSE** è la quantità di sostanza, riferita all'unità di peso corporeo, che è introdotta nell'organismo.

CLASSIFICAZIONE E ETICHETTATURA

Dal 1967 la comunità Europea si è impegnata a definire un sistema unitario per la classificazione ed etichettatura di tutte le sostanze che potevano essere nocive per la salute dell'uomo.

- **CARCINOGENI**: sostanze che per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo possono provocare cancro o aumentare la frequenza.
- **MUTAGENI**: sostanze che per ingest-ass.cut-inal, possono provocare difetti genetici ereditari o aumentare la frequenza.
- **TOSSICI PER IL CICLO RIPRODUTTIVO**: sostanze che possono provocare o rendere più frequenti effetti nocivi non ereditari nella prole o danni a carico delle funzioni o delle capacità riproduttive.
- **PERICOLOSI PER L'AMBIENTE**: sostanze che qualora diffondano nell'ambiente presentano o possono presentare rischi immediati o differiti per una o più delle componenti ambientali.

Cloro / zolfo / azoto / fosforo / bromo / silicio sono sostanze non pericolose che accidentalmente possono generare composti tossici, corrosivi, infiammabili o esplosivi.

- **SOSTANZE ORGANICHE ALOGENATE**: carbonio + idrogeno + Cl/F/I/Br
da loro combustione può produrre fosgene e diversi tipi di diossine.
da decomposizione per riscaldamento produce fumi acidi e corrosivi.
- **SOSTANZE CONTENENTI AZOTO**: N composti organici azotati combustibili e i nitrili bruciano liberando ossidi di azoto corrosivi e dannosi per le vie respiratorie. Nitro, acidi tossici, sono ossidanti, per decomposizione termica emettono fumi molto pericolosi.
- **SOSTANZE CONTENENTI ZOLFO**: sviluppano gas tossici ed infiammabili, si decompongono per riscaldamento termico emettendo fumi tossici.
- **SOSTANZE CONTENENTI FOSFORO**: liberano gas tossici e autoinfiammabili e emettono fumi tossici corrosivi.
- **COMPONENTI DEL SILICIO**: emettono fumi corrosivi e tossici, possono incendiare spontaneamente con rischio di esplosione.

CLASSIFICAZIONE: TOSSICITÀ

- 4 gradi di tossicità:
- sostanze altamente tossiche (T+)
 - sostanze tossiche (T)
 - sostanze nocive (Xn)
 - sostanze poco tossiche (*)

classe + decrozi here + LD50 orale + LD50 cutaneo + LD50, 4h, con focus di rischio.

CLASSIFICAZIONE: SOSTANZE INFIAMMABILI

- 3 categorie:
- G (gas infiammabili) (F)
 - L (liquidi facilmente infiammabili) (F)

irreversibili, nocivi di grado sufficiente a compromettere la loro sicurezza o ridurre la loro efficienza lavorativa.

- **TLV-C**: concentrazione che non deve mai essere superata, neppure istantaneamente
- **IDLH**: la massima concentrazione cui può essere esposta per 30' una persona in buona salute, senza subire effetti irreversibili sulla propria salute o senza che gli effetti dell'esposizione non impediscano la fuga.
- **IBE**: il limite della concentrazione di un agente chimico, di un suo metabolita o di un indicatore di effetto, in un mezzo biologico
- **LD₅₀**: la dose che provoca la morte del 50% dei soggetti cui è somministrato.

La presenza di stabilimenti a rischio d'incidente rilevante è espressa tramite la loro densità su scala provinciale

Per calcolare quindi la concentrazione in ppm di una sostanza volatile presente nell'ambiente a causa dell'evaporazione di un liquido occorre fare un bilancio:

$$C_{ppm} = \frac{Q_m R_g T}{k Q_v P P} \cdot 10^6$$

Q_v = portata di ventilazione

Q_m = massa evaporata

k tiene conto della perfetta miscelazione $\left\{ \begin{array}{l} = 0,1 \\ = 0,5 \end{array} \right.$

La vaporizzazione in aria ferma è proporzionale alla differenza tra la tensione di vapore e la pressione parziale del vapore e la ~~pressione parziale del vapore~~ nell'ambiente $Q_m \propto (p^{sat} - p)$ o più in generale:

$$Q_m = \frac{k A (p^{sat} - p)}{R_g T} \quad \text{portata di evaporazione}$$

p^{sat} = tensione di vapore; p = pressione; A = superficie; $k = PM$

k = coefficiente di trasferimento di materia riferito all'area A , si calcola riferito in rapporto al trasferimento di materia di una sostanza nota (H_2O) $k = k_0 \left(\frac{M_0}{M} \right)^{1/3}$ con $k_0 = 983 \text{ cm/s}$ con $M_0 = 18$

per calcolare la quantità evaporata non ci basta per definire una concentrazione.

$$\Rightarrow C_{ppm} = \frac{k A T p^{sat}}{k Q_v P T} \cdot 10^6$$

STIMA DELL'EVAPORAZIONE DOVUTA LE OPERAZIONI DI RIEMPIMENTO

Un certo caso abbiamo due serpenti:

- punto evaporato (calcolato prima) $\Rightarrow Q_m$

- punto spinto nell'ambiente dal riempimento $\Rightarrow Q_{m2}$

$$Q_{m2} = \frac{M P^{sat}}{R_g T} \phi_f V_c$$

R_f tasso di riempimento del serbat.

V_c volume nel serbatoio

$\phi = 1$ per carichi all'alto

$\phi = 0,5$ per carichi sotto la superficie

VENTILAZIONE

Strumento principe con cui si tiene sotto controllo la concentrazione nell'aria di sostanze pericolose:

- può rimuovere velocemente le concentrazioni pericolose
- può essere localizzata (come il minimizzatore la diffusione)
- l'apparecchiatura è facilmente disponibile e installabile
- il sistema di ventilazione può essere facilmente aggiunto a

INCENDI ed ESPLOSIONI

Per avere uno di questi fenomeni sono necessari:

• SOSTANZA INFIAMMABILE (combustibile):

- liquidi: gasolio, pentano, etere, ...
- Solidi: plastiche, legno, fibre, metalli particolari...
- Gas: acetilene, propano, monossido di carbonio, idrogeno

• COMBURENTE (ossidante)

- liquidi
- Gas: ossigeno, fluoro, cloro, perossido di idrogeno, acido nitrico.
- Solidi: perossidi di metalli, nitrato di ammonio

• INNESCO: scintille, piombe libere, fenomeni elettrostatici, caldo.

COMBUSTIBILI LIQUIDI:

Se il vapore di un liquido infiammabile si innesca e provoca un incendio o un'esplosione, non il liquido.

L'infiammabilità di un liquido dipende dalle sue proprietà

fisiche: - tensione di vapore (pressione esercitata da gas su liquido in un contenitore)

- densità del vapore
- Flash Point (temperatura ^{più bassa} alla quale il liquido forma un quantitativo di vapore in grado di infiammarsi) sulla superficie del liquido
- ignition point (quantitativo di vapore tale per cui la combustione è sostenuta) ⇒ limiti di infiammabilità.

• da Pressione di Vapore miscela pronta velocemente un liquido evapora più è calda, più rapidamente il liquido evapora.

Varia e più con la temperatura del liquido

Sistemi idraulici usano olio sottopressione per sfruttare prodotti chimici

• Ignition Point: la temperatura minima alla quale una sostanza continua a bruciare senza applicare un "aiuto" esterno ⇒ Kindling Point (accensione)

• Limite di infiammabilità: la fascia in cui una miscela di aria e vapore è infiammabile (ci può essere più o meno vapore per provocare un incendio e bruciare)



UFL (limite superiore di infiammabilità)

LFL (inferiore di infiammabilità) = LEL (inferiore di esplosione)

HEL (limite superiore di esplosione)

Conoscere la temperatura di ebollizione di una sostanza è una importante considerazione per lo stoccaggio

Elementi con una bassa t . di ebollizione generalmente hanno un'alta pressione di vapore, contenitori con queste sostanze possono aumentare la pressione anche quando sono vicino alla loro t . di eb. Allo stesso modo basse t . di eb. producono grandi quantità di vapore che può infiammarsi o esplodere.

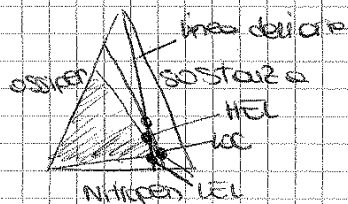
I limiti di infiammabilità cambiano con:

- la temperatura (+ aumenta, + aumento e' infiamm.)
- la pressione
- e' l'inerzia della miscela.

$$LFL_T = LFL_{25} - \frac{Q_{75}}{\Delta H_c} (T - 25) \quad [\Delta H_c] = \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right] \text{ calore netto di combustione}$$

$$UFL_T = UFL_{25} + \frac{Q_{75}}{\Delta H_c} (T - 25)$$

DIAGRAMMA di INFIAMMABILITÀ



Se prendo in considerazione l'aria e non l'ossigeno vado a leggere i valori sulla linea dell'aria e non dell'ossigeno! 79 di N_2 e 21 di O_2

LOC: minima percentuale di O_2 necessaria per sostenere la combustione, linea // a quella della sostanza che passa per il punto del triangolo in basso a dx dove inizia la zona di infiammabilità

MINIMA ENERGIA di INNESCO

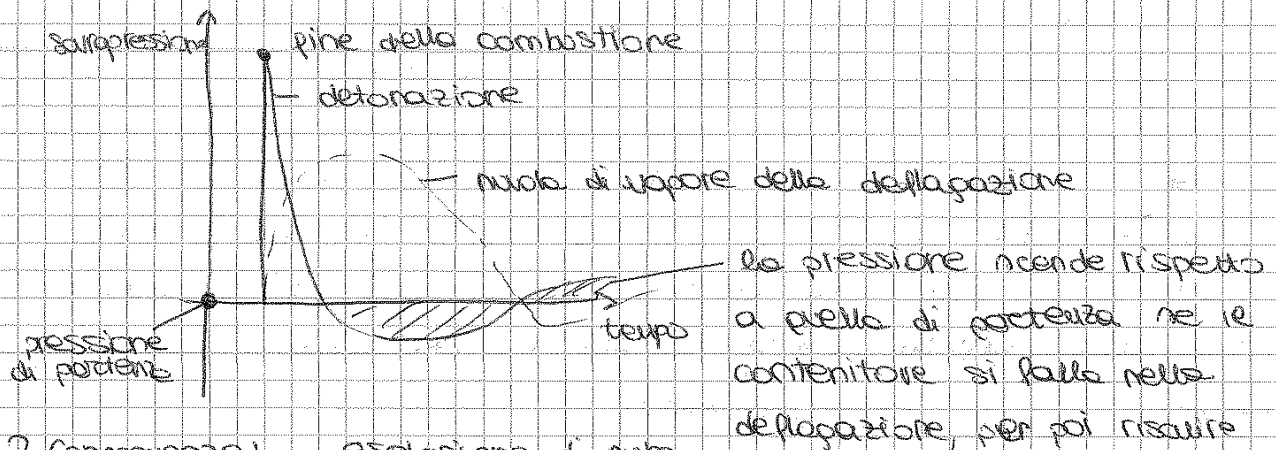
INNESCO: energia che occorre per fare iniziare la reazione di combustione

- Dipende da:
- temperatura
 - % di combustibile nel comburente
 - tipo di composto

temperatura di **AUTOINNESCO**: temperatura alla quale le vapori innescano spontaneamente sfruttando l'energia dell'ambiente.

- Dipende da:
- concentrazione del vapore
 - tipo di contenitore
 - temperatura
 - materiali a contatto

Molecole più complesse hanno temperature di autoinnescio molto



- 2 Conseguenze:
- esplosione di nuvola di vapore
 - liquido bollente / esplosione del vapore in espansione

• **VCE/UVCE** : esplosione di una nuvola di fos.

deputo a sottopressione causata da deflagazione o detonazione di fos o vapori che deflagano o detonano in un ambiente confinato

VCE : conseguenze più distruttive

UVCE : in ambiente non confinato.

Se la nuvola trova un innesco inizia un'infiammazione e la velocità della fiamma aumenta per la presenza di un contenimento e per la turbolenza generata dallo stesso fiamma.

Se la nuvola è abbastanza piccola e non confinata allora potrebbe detonare.

I bordi incominciano a bruciare con deflagazione

la velocità della fiamma è aumentata con il contenimento e la turbolenza.

Se la velocità è sufficientemente alta la nuvola può detonare

Se la nuvola è piccola può non esplodere.

Le sottopressioni sono favorite da:

- contenimento (impedisce la fuga, aumento le turbolenze)
- composizione nuvola
- bel tempo (atmosfera stabile, assenza di venti)
- grandi nubi di vapore (+ probabilità di trovare un innesco)
- origine

• **BLEVE (EVE)**

Un contenitore in cui abbiamo un liquido stoccato in pressione che per qualche motivo (incendio esterno) cede

↓
 Vaporizzazione istantanea del contenuto dovuta al passaggio istantaneo da pressioni alte a pressioni più basse.

- piante negli edifici
- ventilazione locale

ESTINGUERE UN FUOCO:

- rimuovere il combustibile
- evitare l'ossigeno (si utilizzano schiume che isolano combustibile e comburente)
- interrompere le reazioni
- si tende a operare con agenti chimici o schiume (i gas inerti tendono a prendere il posto dell'ossigeno e quindi a togliere il comburente)

CLASSIFICAZIONE degli INCENDI:

- **CLASSE A**: combustibili ordinari (legno, carta, immondizia) spegnibili con acqua
- **CLASSE B**: liquidi infiammabili & in cui l'acqua può aggravare l'incendio (schiume e agenti chimici)
- **CLASSE C**: incendi in impianti elettrici, usare ^{agenti} estintori non conduttivi
- **CLASSE D**: incendi di metalli combustibili, si operano per soffocamento con polveri seche, l'acqua può causare esplosioni
- categorie speciali

AGENTI ESTINTORI:

- ACQUA (liquida o spray)
- SCHIUMA (escludono l'ossigeno)
- GAS INERTI (togliano l'ossigeno, diossido di carbonio / azoto)
- ALOGENATI IDROCARBURI (inibiscono la catena di reazione) => Meton
- POLVERI SECHE
- AGENTI CHIMICI SECHI

MIE (energia minima di accensione)

- Dipende da:
- la dimensione delle particelle
 - composizione chimica
 - temperatura
 - umidità
 - turbolenza
 - concentrazione dell'ossigeno
 - metodo di test usato

In generale le polveri con particelle grandi circa 400 micrometri non innescano

Per molte polveri la MIE è approssimativamente proporzionale al ^{cubo del} **diametro** delle particelle. MIE ~~si~~ diminuisce al diminuire del dia.

Il valore di MIE scende al crescere della **temperatura**

Effetti sull'**umidità** ⇒ l'aumento di umidità provoca l'aumento del MIE, e riduce la gravità delle esplosioni e inibisce la dispersione delle polveri ⇒ MIE cresce al crescere dell'umidità.

La **turbolenza** aumenta le perdite di calore dalla fonte di accensione; di conseguenza la MIE per una nube di polveri di solito aumenta con l'aumentare della turbolenza.

La maggior parte delle polveri non brucia se la **pressione** dell'aria è ridotta al di sotto di 50 mbar.

Riducendo la **concentrazione dell'ossigeno** in aria si aumenta l'energia necessaria per l'innescio. La maggior parte dei materiali organici cessano di essere infiammabili nell'intervallo 9-14% di O₂. La MIE si riduce se la concentrazione di O₂ in aria aumenta oltre il 21%.

Lo standard ASTM Standard per la misurazione del MIE di polveri suggerisce tre diversi circuiti elettrici e permette una certa libertà nella scelta degli elettrodi. Questo provoca una notevole varietà tra i laboratori di **prova**.

OFL (limiti di infiammabilità) e **LFL**

Lo standard ASTM fornisce un metodo di prova per LFL

Molte polveri devono essere alla loro concentrazione stechiometrica C_{st}, o superiore per le verificarsi di un'esplosione e le concentrazioni ottimali possono essere 2 o 3 volte le C_{st}

Le nubi di polvere al loro LFL sono dense e tipicamente a una luce di 25W non sono visibili al di sotto dei 6 piedi.

- polveri di particelle con dimensioni $< 400 \mu$ non formano nuvole combustibili
- per la maggior parte delle polveri organiche la pressione di esplosione e il tempo d'aumento di pressione tendono a "plateau" a $10-40 \mu$

Le grandi particelle abbandonano rapidamente la nuvola quindi una piccola frazione di fini possono determinare le proprietà d'esplosione. Spesso i test di prova non sono applicati ai peggiori casi possibili.

TURBOLENZA

La turbolenza ha un ruolo primario nel decidere la velocità con cui una nuvola di polvere brucia.

Gli stromenti di prova per misurare la K_{st} sono ripetuti, calibrati regolando il ritardo d'accensione. Per una data polvere riducendo il ritardo d'accensione aumenta il livello di turbolenza e la lettura della K_{st}.

Nei ~~test~~ tubi e reattori allungati ~~prevedono~~ le turbolenze provocate dall'espansione dei proiettili e della combustione aumentano l'esplosività.

ESPLOSIONI PRIMARIE E SECONDARIE

Per avere un'esplosione di polveri è necessario che la polvere sia in sospensione e all'interno del suo campo di infiammabilità.

Le polveri si accumulano sulle superfici e possono essere di nuovo sospese con un movimento d'aria forte o un'onda d'urto.

Se una piccola esplosione di polveri avviene in una zona dove ci sono altre polveri, può verificarsi una seconda esplosione che potrebbe essere molto più grave di quella primaria.

PRESSIONE SVILUPPATA IN VASI COMUNICANTI

In genere i processi di movimentazione di polveri coinvolgono più elementi di equipaggiamento che sono interconnessi.

Questo può succedere in "accumuli di pressione" che risultano nelle esplosioni ad alte pressioni e possono ridurre l'efficacia dello sfogo di esplosione.

d'esplosione dei pos nei primi vasi sposta i pos incombustibili nel secondo vaso, pre-comprimendo la miscela e aumentando il picco della pressione di esplosione.

MISCELE IBRIDE

Sono miscele di polveri e gas/vapori infiammabili.

• Soppressione di deflagrazione

NFPA 69: il sistema di prevenzione comprende:

- strumenti per rilevare l'esplosione sul nascere
- un sistema di controllo per annullare i reattori e attivare i soppressori
- Alto tasso di unità di servizio di soppressione

La soppressione di deflagrazione funziona rilevando la combustione iniziale, in genere da un aumento di pressione e quindi scaricando un soppressore (bicarbonato di sodio) nelle apparecchiature. Le unità di soppressione sono in genere pressurizzate a 800-1000 con ~~riserva~~ azoto.

Un disco di rottura viene utilizzato per sigillare l'unità ~~protetta~~ ^{protetta} dal componente ^{protetto} e un detonatore è usato per rompere il disco occorrendo la soppressione.

• Contenimento della pressione di deflagrazione (avere contenitori particolari)

NFPA 69: il picco della ~~def~~ pressione di deflagrazione per la maggior parte delle polveri organiche varia tra 100 e 160.

La pressione fornita per l'accumulo è impedita e l'energia di pressione non è consentita come possibile per progettare apparecchiature resistenti alla deflagrazione.

Dipende dalla P_{max} della polvere.

• Concentrazione Riduzione della concentrazione di combustibile

NFPA 69: la protezione dalle esplosioni nelle attrezzature può essere ottenuta mantenendo la ~~per~~ concentrazione delle polveri inferiore al 25% del limite inferiore di infiammabilità. La progettazione di edifici dovrebbe facilitare il mantenimento dell'area libera da polveri. Dovrebbe essere possibile lavare e mantenere le aree pulite, non pulirle con aria soffia.

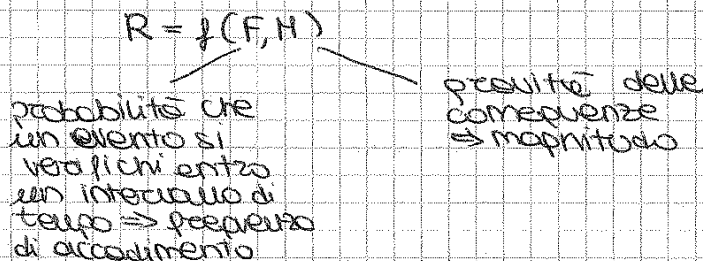
dall'intuizione e dall'esperienza e non da una razionale ed oggettiva valutazione tecnica.

L'obiettivo di un'analisi di rischio è la possibilità di decidere come operare, al fine di mantenere il sistema entro i margini di rischio richiesti.

Il rischio è una grandezza che dipende dalla probabilità di accadimento dell'evento indesiderato.

Il concetto di rischio è legato anche alla gravità o magnitudo di tale evento indesiderato.

Il rischio è definito come la conseguenza indesiderata di una particolare attività in relazione alla probabilità di accadimento dello stesso



1975 Prof RASMUSSEN : $R = F \cdot M$

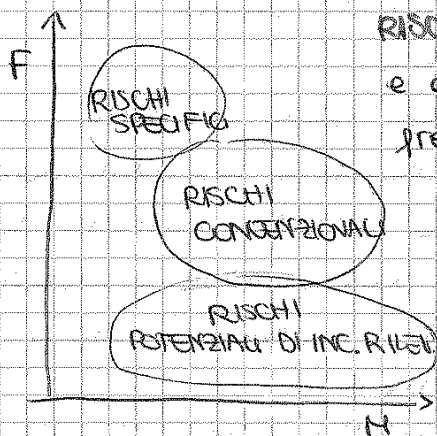
In un'analisi dei rischi, lo scopo dell'analista è quello di fornire una valutazione oggettiva del rischio presentato da ciascun evento considerato che precluda da fattori soggettivi \Rightarrow bisogna quindi stimare le due variabili probabilità e conseguenza.

Rischio Tecnologico = Frequenza \times Magnitudo \Rightarrow valore atteso del danno

Rischio nullo = completa inattività = concetto utopistico.

non è possibile ridurre il rischio entro un certo limite.

Definizione più sofisticata: $R = F \cdot M^n$ con $n > 1$ penalizza eventi di grande rilevanza $\Rightarrow n$ è soggettivo \Rightarrow non si usa questa definizione



RISCHI CONVENZIONALI: legati alle attività di lavoro e agli impianti (incidenti). Eventi abbastanza frequenti con danni di media intensità a 10 più persone

RISCHI POTENZIALI DI INCIDENTI RILEVANTI:

derivanti da eventi anomali capaci di provocare incendi, esplosioni, rilasci di prodotti tossici o letali e il loro stabilimento. Frequenza bassa e danni gravissimi

ANALISI STATISTICA-STORICA

La tecnica analitica di tipo statistico-storico consente un'analisi macroscopica degli eventi incidentali caratteristici delle apparecchiature dell'impianto in esame.

In tale analisi non si approfondisce la sequenza logica che porta al verificarsi della causa iniziale ma determina i punti critici delle installazioni esaminate.

La validità di tale metodologia è limitata a installazioni particolarmente semplici dove le conseguenze delle deviazioni di processo sono prevedibili sulla sola esperienza (non per sistemi con trasformazioni chimiche complesse) da disponibilità di raccolta di informazioni sugli incidenti accaduti ed analizzati, consente di identificare i tipi di eventi possibili, le loro cause e le loro modalità di evoluzione.

Oltre agli incidenti rilevanti è interessante analizzare anche quelli di minore entità o quelli "mancati"

Queste informazioni permettono:

- di limitare l'estensione dello studio ai soli eventi credibili

- di operare la successiva analisi di sicurezza

È comune importante verificare l'applicabilità del dato storico con il sistema in esame

L'esperienza incidentale può essere specifica (ie. gestore di un impianto conosce i problemi occorsi nel passato nel proprio impianto).

Limiti di questo tipo di indagine:

- tipo e qualità informazioni raccolte
- anni di riferimento
- non si conoscono neppure le cause iniziali
- in molti casi si attribuisce erroneamente la causa di un incidente al fattore umano senza individuare le condizioni reali (progettazione - ispezioni - addestramento...)

Per avere informazioni contattate:

- Associazioni di categoria
- Banche dati su incidenti in Italia e all'estero (MARS - FACTS - NHIDAS - ACCIDENT DATA BASE della IChemE)
- Letteratura tecnica specializzata (Loss Prevention Bulletin - Plant Operation Progress)

RISCHIO CHIMICO

Agenti chimici pericolosi: - agenti chimici classificati come sostanze pericolose
- agenti chimici classificati come preparati pericolosi.

Tutte le attività lavorative in cui sono presenti agenti chimici a qualsiasi titolo rientrano nel campo di applicazione:

- la produzione
- la manipolazione
- l'immagazzinamento
- il trasporto
- l'eliminazione
- il trattamento dei rifiuti.

Per tutte le attività lavorative nelle quali sia possibile un rischio lavorativo di esposizione ad agenti chimici pericolosi il datore di lavoro deve preliminarmente determinare l'eventuale presenza sul luogo di lavoro e poi effettuare una specifica valutazione dei rischi, derivanti dalla presenza di tali agenti, per la sicurezza e la salute dei lavoratori.

VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO

- individuazione degli agenti chimici
- identificazione degli agenti chimici ~~pericolosi~~ mediante l'analisi di Schede di sicurezza e la ricerca delle proprietà intrinseche.
- valutazione del rischio
- Attuazione delle misure di tutela.

La valutazione deve contenere le informazioni relative a:

- natura, caratteristiche di pericolosità, quantitativi delle sostanze chimiche presenti.
- modalità di utilizzo e misure di prevenzione
- entità di esposizione.
- effetti delle misure di sicurezza
- valori limite di esposizione e valori biologici dell'agente
- risultati dei controlli sanitari e dei monitoraggi ambientali
- conclusioni
- misure ipotetiche.

fino ad arrivare ad un valore di $1/10$ per $D > 10$ m

Per calcolarlo solitamente si usano delle tabelle

Il rischio R deve essere calcolato per ogni posto di lavoro e per ogni sostanza e preparato pericoloso utilizzato.

Quando una sostanza ha più rischi R per l'individuazione del pericolo P si usa quello più elevato.

La valutazione dell'esposizione cutanea è obbligatoria quando:

- la fase R prevede espressamente un pericolo per la via di assorbimento cutaneo
- una sostanza contenuta nel preparato ha note che è possibile l'assorbimento cutaneo

Il modello in caso di contemporanea presenza della possibilità di assorbimento per le vie inalatoria e cutanea prevede una penalizzazione del calcolo del rischio R.

Nell'incertezza del dato l'analisi privilegia le condizioni che portano alla situazione peggiore per l'esposizione del lavoratore. Per il lavoratore sottoposto durante la propria attività lavorativa all'influenza di un'esposizione diretta e di un'esposizione di una superficie ad una distanza d m, deve nella valutazione del rischio, sommare i due risultati R ottenuti.

$$P_i = a + b \ln(D)$$

$$V = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx$$

$$TWA = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{(T_{LV} - TWA)_i} \quad n + \text{impulsi}$$

FORMULE

$$TWA = \frac{C_1 T_1 + \dots + C_n T_n}{\theta}$$

$$TWA_{mix} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{(TWA)_i}}$$

$$C_{ppm} = \frac{Q_m P_{SAT}}{K Q V PM} \cdot 10^6 \quad K \begin{cases} 0,1 \\ 0,5 \end{cases}$$

$$Q_m = \frac{MKA (P_{SAT} - P)}{R_3 T_L} \quad \text{massa evaporata}$$

$$k = k_0 \left(\frac{M_0}{M}\right)^{1/3} = 0,83 \left(\frac{18}{M}\right)^{1/3} \left[\frac{cm}{s}\right]$$

$$Q_{m2} = \frac{M P_{SAT}}{R_3 T_L} \phi V_g V_C$$

$\phi =$ $\begin{cases} 1 \text{ carichi dall'alto} \\ 0,5 \text{ sulla superficie} \end{cases}$

ϕ tempo di riempimento del serbatoio $\frac{\text{volte}}{\text{tempo}}$

$$\bar{Q}_V = A \bar{V}$$

$$LFI = 0,55 \cdot C_{ST}$$

$$UFL = 3,5 \cdot C_{ST}$$

$$C_{ST} = \frac{100}{\left(1 + \frac{z}{921}\right)}$$

$z =$ coeff tecnici ossigeno ne fieno del materiale e 1

$$z = m \frac{1}{4} x - \frac{1}{2} y \quad C_m H_x O_y$$

$$LOC \approx z \cdot LFI$$

$$L = \frac{100}{\frac{P_1}{L_1} + \frac{P_2}{L_2}}$$

$$LFL_T = LFL_{25} - \frac{0,75}{\Delta H_c} (T - 25)$$

$$UFL_T = UFL_{25} + \frac{0,75}{\Delta H_c} (T - 25) \quad \left[\frac{kcal}{m^3} \right]$$

$$TWA_{mix} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{\frac{C_1}{TWA} + \frac{C_2}{TWA} + \frac{C_3}{TWA}} = \frac{15 + 20 + 10}{\frac{5}{10} + \frac{20}{50} + \frac{10}{20}} = \frac{35}{\frac{5+4+5}{10}} = \frac{350}{14} = 25$$

ppm tot = 35 in aria \Rightarrow il limite è 25 quindi è superato.

ESERCIZIO

Determinare le TLV-TWA della miscela di vapori emessi a $T=25^\circ C$, $P=1 \text{ atm}$ dalla seguente miscela liquida:

componente	x	TLV-TWA	P_{sat}
Eptano	50%	400	46,4
Tolueno	50%	50	28,2

$$P_{ept} = x_i P_{sat} = \frac{1}{2} 46,4 = 23,2$$

$$P_{tol} = x_i P_{sat} = \frac{1}{2} 28,2 = 14,1$$

$$P_{tot} = 23,2 + 14,1 = 37,3$$

$$y_{ept} = \frac{23,2}{37,3} = 0,62 \Rightarrow 62\%$$

$$y_{tol} = \frac{14,1}{37,3} = 0,38 \Rightarrow 38\%$$

$$TWA = \frac{C_1 + C_2}{\frac{C_1}{TWA} + \frac{C_2}{TWA}} = \frac{100}{\frac{62}{400} + \frac{38}{50}} = 109,2$$

ESERCIZIO

Un contenitore di toluene aperto è perduto nel tempo e si determina che la portata di evaporazione è $q_1 \text{ g/min}$.

La portata di ventilazione costante è $100 \text{ ft}^3/\text{min}$ a temperatura $80^\circ F$ e $P=1 \text{ atm}$.

Stimare la concentrazione del toluene nell'ambiente e confrontarla con le TLV-TWA del toluene pari a 50 ppm .

$$C_{ppm} = \frac{Q_m R_g T \cdot 10^6}{K Q_v P M}$$

$$T = 80^\circ F = 299,8 \text{ K}$$

$$Q_m = 0,1 \text{ g/min} = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg/min}$$

$$Q_v = 100 \text{ ft}^3/\text{min} = 2,83 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$\frac{K C_{ppm}}{10^6} = \frac{0,1 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{kg}}{\text{min}} \right] \cdot 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] \cdot 299,8 \left[\text{K} \right]}{2,83 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{min}} \right] \cdot 101325 \left[\text{Pa} \right] \cdot 92 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

$$K C_{ppm} = 9,94$$

$$TWA = 50 \text{ ppm}$$

$$M = 92 \text{ g/mol}$$

$$C_{ppm} = \frac{9,94}{10} = 9,94 \text{ ppm}$$

$$C_{ppm} = \frac{9,94}{0,5} = 19,88 \text{ ppm}$$

$$V = 10'000 \text{ gal} = 37,9 \text{ m}^3$$

$$M = 92 \text{ g/mol}$$

$$Q_v = 3000 \text{ ft}^3/\text{min} = 1,415 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\phi = 1$$

$$p^{\text{sat}} = 3759,68 \text{ Pa}$$

$$R_f = 1 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{h} = 3,4722 \cdot 10^{-5} \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

$$T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$$

$$k = 0,0098 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$D = 4 \text{ in} = 0,1016 \text{ m}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$Q_{m2} = \frac{M p^{\text{sat}}}{R_f T} \phi R_f V_c = \frac{92 \text{ [g/mol]} \cdot 3759,68 \text{ [Pa]} \cdot 1 \cdot 3,4722 \cdot 10^{-5} \text{ [s]} \cdot 37,9 \text{ [m}^3\text{]}}{8,314 \text{ [J/mol K]} \cdot 298,15 \text{ [K]}}$$

$$= 0,183 \text{ [g/s]}$$

$$Q_m = \frac{M k A p^{\text{sat}}}{R T} = \frac{92 \text{ [g/mol]} \cdot 0,0098 \text{ [m/s]} \cdot (0,1016)^2 \pi \text{ [m}^2\text{]} \cdot 3759,68 \text{ [Pa]}}{8,314 \text{ [J/mol K]} \cdot 298,15 \text{ [K]}}$$

$$= 5,93 \cdot 10^{-3} \text{ g/s}$$

$$K(\text{ppm}) = \frac{(Q_m + Q_{m2}) R_f T}{Q_v P M} \cdot 10^6 =$$

$$= \frac{(0,183 + 5,96 \cdot 10^{-3}) \text{ [g/s]} \cdot 8,314 \text{ [J/mol K]} \cdot 298,15 \text{ [K]} \cdot 10^6}{1,415 \text{ [m}^3\text{/s]} \cdot 101325 \text{ [Pa]} \cdot 92 \text{ [g/mol]}}$$

$$= 35,41 \text{ ppm}$$

$$\text{C}_{\text{ppm}} \left\{ \begin{array}{l} \frac{35,41}{0,1} = 354,1 \text{ Cppm} \\ \frac{35,41}{0,5} = 70,83 \text{ Cppm} \end{array} \right.$$

ESERCIZIO

Lo Xylene è utilizzato come solvente per le vernici.

Si prenda in considerazione un'operazione da cui mediamente evaporano 3 gal di xylene in ogni turno di 8h.

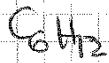
Le condizioni ambientali sono $T = 77^\circ\text{F}$ e $P = 1 \text{ atm}$.

Calcolare la ventilazione necessaria a mantenere la concentrazione di xylene sotto il TLV-TWA = 100 ppm

Calcolare anche l'aria richiesta in caso sia possibile condurre l'operazione sotto cappa, considerando un'apertura di 50 ft^2 e la velocità dell'aria di 100 ft/min

ESERCIZIO

Stimare LFL e UFL dell'etano e compararlo con i valori sperimentali (1,2% - 7,5%)



$$z = 6 + \frac{12}{2} = \frac{12+12}{2} = \frac{24}{2} = 12$$

$$C_{ST} = \frac{100}{1 + \left(\frac{z}{0,21}\right)} = \frac{100}{1 + \left(\frac{12}{0,21}\right)} = 2,16$$

LFL = 0,55 · C_{ST} = 1,18
 UFL = 3,5 · C_{ST} = 7,56 ⇒ praticamente uguali

ESERCIZIO

	V ₁	LFL	UFL
etano	0,8	1,2	7,5
metano	2,0	5,3	15
etilene	0,5	3,1	32

$$L_L = \frac{100}{\frac{P_1}{L_1} + \frac{P_2}{L_2} + \frac{P_3}{L_3}} = \frac{3,3}{\frac{0,8}{1,2} + \frac{2,0}{5,3} + \frac{0,5}{3,1}} = 2,74 \% \Rightarrow \text{è infiammabile perché } < 33\%$$

$$L_U = \frac{3,3}{\frac{0,8}{7,5} + \frac{2,0}{15} + \frac{0,5}{32}} = 11,92$$

ESERCIZIO

La LFL dell'ottano a 25°C è 1%. Qual è la LFL a 100°C con

$$\Delta H_c = -5,53 \text{ MJ/mol} \Rightarrow$$

$$LFL_{100} = LFL_{25} - \frac{0,75}{\Delta H_c} (100 - 25) = 0,9898 \%$$

③ concentrazione punto superiore:

63% N_2 19% Combustibile 18% O_2

concentrazione punto inferiore:

74% N_2 5% combustibile 21% O_2

$\Rightarrow \leq 61\% \text{ Aria} \quad \text{o} \quad \geq 74\% \text{ Aria}$

④ LOC 10% O_2

\Rightarrow la percentuale del punto del triangolo in basso a destra