

J. Doko Jelinić, J. Mustajbegović\*

## EMISIJA FLUOROVODIKA PRI ELEKTROLIZI GLINICE - TEŠKO RJEŠIVA ŠTETNOST

UDK 669.713.7:661.482]:504.054  
PRIMLJENO: 4.4.2006.  
PRIHVACENO: 4.9.2006.

**SAŽETAK:** Cilj rada je procijeniti mogućnosti utjecaja modernizacije tehnološkog procesa elektrolize taljevine glinice na prisutnost i razinu koncentracije plina fluorovodika u radnom okolišu. U tu svrhu uspoređivani su rezultati obveznih periodičkih mjerenja kemijskih i fizikalnih čimbenika u radnom okolišu tvornice Aluminij d.d., Mostar provedeni prije rata i ratnih razaranja (1988.), te nakon obnove i završene modernizacije tvornice 2004. godine. Mjerenja prisutnosti i koncentracije plina fluorovodika provedena su na istim radnim mjestima i istim metodama. Rezultati ispitivanja dobiveni su kao srednja vrijednost tri pojedinačna mjerenja. Izmjerene koncentracije fluorovodika nakon modernizacije uspoređene su s vrijednostima prije obnove tvornice. Rezultati mjerenja provedeni 1988. godine pokazuju povišene koncentracije plina fluorovodika na svim radnim mjestima. Koncentracije fluorovodika i do 10 puta više od dopuštenih izmjerene su kod otvorenih ćelija. Nakon modernizacije izmjerene koncentracije prelazile su maksimalno dopustive vrijednosti u 82,3% uzoraka. Kod otvorenih ćelija te su vrijednosti bile i do 6 puta više dok su se kod zatvorenih ćelija kretale oko granične vrijednosti. Modernizacijom tehnološkog procesa izloženost fluorovodiku nije uklonjena, već je samo djelomično smanjena.

**Ključne riječi:** fluorovodik, modernizacija elektrolitskih ćelija

### UVOD

Aluminij d.d., Mostar jedna je od rijetkih tvornica u Bosni i Hercegovini koja je nakon rata i ratnih razaranja (1991.-1996.) obnovila proizvodnju i uvela novu tehnologiju te postala najvećim i najmodernijim proizvođačem aluminija u jugoistočnoj Europi. Proizvodnja aluminija i aluminijskih legura kreće od proizvodnje tekućeg aluminija elektrolizom glinice i obavlja se po pogonima kao zasebnim tehnološkim cjelinama: Anoda, Elektroliza, Ljevaonica i Pogon obrade plinova.

Nakon završene obnove tvornice 1999. godine, pokretanjem svih 256 elektrolitskih ćelija u pogonu Elektroliza, krenulo se s modernizacijom svih pogona jer postojećom tehnologijom starom tridesetak godina nije se moglo konkurirati poznatim svjetskim proizvođačima aluminija. Glavne tehnološke promjene dogodile su se u pogonu Anoda, gdje se proizvodnja anoda sada obavlja najsvremenijim tehnološkim postupkom i Elektrolizi. Tehnologijom tzv. točkastog probijanja i doziranja sirovina u elektrolitske ćelije te kompjutoriziranim upravljanjem, praćenjem i nadzorom svih parametara rada *Aluminij* je dobio najmoderniju proizvodnju tekućeg aluminija. Zahvaljujući modernoj tehnologiji, suvremenoj opremi, stručnosti i iskustvu zaposlenih, *Aluminij* je izrastao u vodećeg svjetskog proizvođača aluminija s godišnjom

\*Doc. dr. sc. Jagoda Doko Jelinić, prof. dr. sc. Jadranka Mustajbegović, Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, Škola narodnog zdravlja "Andrija Štampar", Rockefellerova 4, 10000 Zagreb.

proizvodnjom od 114.000 tona aluminija visoke kvalitete, čistoće do 99,9%. Od 1999. *Aluminij* posjeduje certifikat za sustav upravljanja kvalitetom ISO 9001 ([www.aluminij.com](http://www.aluminij.com)).

U svim fazama dobivanja aluminija radnici su u radnom prostoru i na radnim mjestima izloženi različitim kemijskim i fizikalnim štetnostima koje se oslobađaju u radni okoliš iz sirovina ili nastaju zbog tehnoloških postupaka prerade tih sirovina i njihovim kemijskim reakcijama. Od fizikalnih čimbenika, najznačajniji su povišena temperatura zraka, prekomjerna buka i elektromagnetska zračenja (*Wald, Stave, 2002.*). Kao najčešća plinovita onečišćenja zraka tijekom elektrolize glinice u radni prostor oslobađaju se plinovi: fluorovodik (HF), sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>), ugljikov monoksid (CO), ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>), klor (Cl), policiklički aromatski ugljikovodici (PAH). Od aerosola su najčešće prašine aluminijevog oksida-glinice (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kriolita (Na<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub>), silicijeva dioksida (SiO<sub>2</sub>) i fluorida te dimovi koji nastaju isparavanjem i kondenzacijom aluminija i njegovih oksida. Među njima spojevi fluora predstavljaju najznačajniju profesionalnu izloženost, od kojih je svakako najvažniji plin fluorovodik (*Damiano, 1999.*).

Štetni učinci fluorovodika mogu se očitovati na plućima, kostima, koži i središnjem živčanom sustavu zaposlenih. Dugotrajna izloženost radnika prašini aluminija i fluorida može uzrokovati nastanak astme, nazvane "pot-line astma" (*Hjortsberg, Nise, Orbaek, Soes-Petersen, Arborelius, 1986.*). Na koži radnika često se razvija dermatitis, karakteriziran edemom, eritemom, a ponekad i erozijama kože (*Chandrasekaran, 2001.*). Profesionalna fluoroza, nekoć najčešća bolest među aluminijским radnicima, u Europi je prošlost (*Kelly, 1999.*).

Modernizacijom tehnološkog procesa nastoji se pridonijeti ne samo kvaliteti proizvoda, već i kvaliteti radnog okoliša i poboljšanju uvjeta na radnom mjestu. U svrhu zaštite zdravlja radnika u tvornici *Aluminij* obavljaju se redovita mjerenja onečišćenja radnog okoliša prema zakonskim propisima (*Zakon o zaštiti na radu, 1990.*), a na osnovi rezultata tih mjerenja procjenjuje se rizik od oštećenja zdravlja zaposlenih na tim radnim mjestima (*Pravilnik, 1991.*). Osim skrbi za čistoću

zraka unutar radnih prostorija tvornice, sukladno zakonskim odredbama u *Aluminiju* čuvaju i okoliš izvan tvorničkog kruga. Kao biološki pokazatelj uspješnosti tih nastojanja, mnoge tvornice aluminija su okružene zelenim površinama i farmama. Tvornica *Aluminij* okružena je ozelenjenim površinama, voćnjacima, vinogradima i minifarmama gdje se kakvoća zraka, tla i vode redovito nadzire. Rezultati ispitivanja diljem svijeta pokazuju da se vegetacija, koja raste u neposrednoj blizini aluminijske industrije, brzo obnavlja kada se emisija fluorida smanji na 1 kg po toni aluminija (*Westberg, Selden, Bellander, 1997.*).

Svrha ovog rada je procijeniti koliko je modernizacija elektrolitičkih ćelija utjecala na prisutnost fluorovodika u radnom okolišu i jesu li se i koliko snizile razine ovog plina u radnom okolišu koji predstavlja opasnost za zdravlje i sigurnost radnika.

## MATERIJALI I METODE

### Materijali

Primjenjivali su se rezultati obveznih periodičkih mjerenja kemijskih i fizikalnih čimbenika u radnom okolišu tvornice *Aluminij* provedeni prije rata i ratnih razaranja (1988.), te nakon obnove i završene modernizacije tvornice 2004. godine. Mjerenja prisutnosti i koncentracije plina fluorovodika provedena su u istim radnim prostorima, na istim radnim mjestima i istim metodama. Rezultati ispitivanja dobiveni su kao srednja vrijednost tri pojedinačna mjerenja. Dobivene vrijednosti mjerenja fluorovodika nakon modernizacije uspoređene su s rezultatima mjerenja načinjenim prije obnove i modernizacije tvornice.

### Metode

Prisutnost koncentracije plina fluorovodika mjerena je univerzalnim uređajem za detekciju i mjerenje emisijskih i imisijskih plinova u atmosferi radnog okoliša MIRAN SapphIRE-100/100c (Franklin; MA, USA). Izmjerene vrijednosti koncentracija, izražene u ppm, uspoređene su s maksimalno dopustivom koncentracijom od 2,5 ppm preporučenom JUS-om Z.BO.001 (1971.).

## REZULTATI

Utjecaj modernizacije na kvalitetu okoliša u radnim prostorima pogona *Elektroliza* dobiven je uspoređivanjem rezultata mjerenja koncentracija fluorovodika prije ratnih razaranja te nakon završene obnove i modernizacije pogona *Elektroliza*. Prisutnost i koncentracija plina fluorovodika mjerena je na 23 radna mjesta prije rata, 1988. godine te na 29 radnih mjesta 2004. godine. Na tim radnim mjestima prije rata bio je zaposlen 291 radnik, a nakon modernizacije zaposleno je 208 radnika.

izloženost radnika visokim koncentracijama fluorovodika. Plin fluorovodik i dalje je prisutan u radnom okolišu *Elektrolize* u koncentracijama štetnim za zdravlje zaposlenih, ali izmjerene koncentracije u pravilu su se prepolovile u odnosu na prijeratna mjerenja, kao i broj mjesta na kojima su radnici izloženi povišenim koncentracijama ovog plina.

Modernizacijom svojih elektrolitskih ćelija *Aluminij* je dobio najmoderniju tehnologiju proizvodnje tekućeg aluminija. Uvedena je tehnologija tzv. točkastog probijanja i doziranja glinice i aluminij fluorida u elektrolitske ćelije,

**Tablica 1. Rezultati mjerenja koncentracija fluorovodika prije te nakon rekonstrukcije i modernizacije pogona Elektroliza, Aluminij d.d., Mostar**

**Table 1. Measurements of fluorhydrogen concentrations before and after the reconstruction and modernisation of plant Elektroliza, Aluminij d.d., Mostar**

1988.					2004.			
Mjesta mjerenja	N	Median	Raspon	No uzoraka (>MDK)	N	Median	Raspon	No uzoraka (>MDK)
Ukupno	23	10,1	3,8 - 24,1	3	29	5,3	0,12 - 16,9	24
Otvorene ćelije	11	14,6	1,6 - 24,1	11	13	7,8	7,2 - 16,1	13
Zatvorene ćelije	10	7,2	4,8 - 12,6	10	7	2,5	2,3 - 3,3	2

Rezultati mjerenja fluorovodika iz 1988. godine pokazuju povišene koncentracije toga plina iznad maksimalno dopustivih vrijednosti od 2,5 ppm na svim radnim mjestima gdje su provedena mjerenja. Koncentracije fluorovodika bile su povišene kod otvorenih ćelija do 10 puta, dok kod zatvorenih ćelija do 5 puta. Nakon modernizacije izmjerene koncentracije prelazile su maksimalno dopustive vrijednosti u 82,3% uzoraka. Kod otvorenih ćelija te su vrijednosti bile i do 6 puta više od dopuštenih, dok su se kod zatvorenih ćelija kretale oko granične vrijednosti.

## RASPRAVA

U pogonu *Elektroliza* modernizacijom elektrolitskih ćelija, koja je uslijedila nakon obnove ratom razrušene tvornice, smanjila je

automatska regulacija međupolarne udaljenosti kao i kompjutorizirano upravljanje, praćenje i nadzor svih parametara rada. Time se postiže značajna ušteda energije, sirovina, repromaterijala, povećava kapacitet proizvodnje do 20%. Nekadašnje elektrolitske ćelije AP-140 kA (slika 1.) zamijenjene su novim, tipa Val-185 (slika 2.) kako bi se primijenila nova tehnologija. Za ostvarenje tog tehnološkog pothvata izgrađena je nova kompresorska stanica, nova mreža komprimiranog zraka i ugrađen pneumatski transport glinice. Novi poklopci na ćelijama bolje brtve te smanjuju emisiju fluorovodika i drugih plinova iz ćelija. Zahvaljujući tim promjenama uz poštovanje strogih svjetskih kriterija o zaštiti ljudi i radnog okoliša bitno su poboljšani uvjeti rada.

Prije modernizacije koncentracije fluorovodika prelazile su dopuštene vrijednosti na svim radnim mjestima i uz otvorene i uz zatvorene

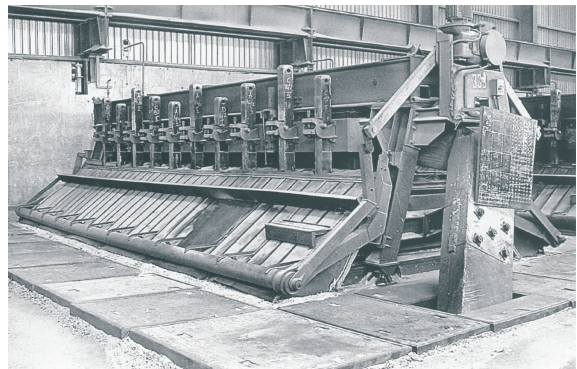
ćelije. Uz otvorene ćelije, pri zamjeni i zasipanju anoda vrijednosti fluorovodika prelazile su maksimalno dopustive i do deset puta. Tako visokim koncentracijama fluorovodika pridonosili su i rasklimani poklopci koji su nedovoljno brtvili te omogućavali isparavanje plina. Mjerenja provedena 2004. godine pokazuju povišenu koncentraciju fluorovodika na 82,3% izmjerenih radnih mjesta u koncentracijama koje su znatno niže od vrijednosti dobivenih mjerenjem prije modernizacije. Kada su ćelije zatvorene, vrijednosti fluorovodika su uglavnom oko maksimalno dopustivih, dok su kod otvorenih ćelija te vrijednosti bile 2 do 6,5 puta više od dopuštenih. Dopustive vrijednosti fluorovodika teško je postići uobičajenim tehnološkim mjerama zaštite, što potvrđuju i radovi norveških autora gdje se izmjerena koncentracija fluorovodika kretala u rasponu od 0,2 do 5,7 ppm. Naše izmjerene vrijednosti znatno su više u usporedbi s rezultatima koje su dobili Pierre i sur. (1999.) i za mjerenja kod otvorenih i zatvorenih ćelija.

Postupak elektrolize glinice poznat je po mnogostrukim i teško rješivim onečišćenjima zraka, što pokazuju i istraživanja u aluminijskoj industriji u Švedskoj (Westberg, Selden, Bellander, 2001.). U Elektrolizi, gdje radi najveći broj zaposlenih u četiri smjene, najveći broj je broj radnih mjesta na kojima su radnici izloženi višestrukim štetnostima, a među njima spojevi fluora predstavljaju najznačajniju profesionalnu izloženost (Doko Jelinić i sur., 2005.).

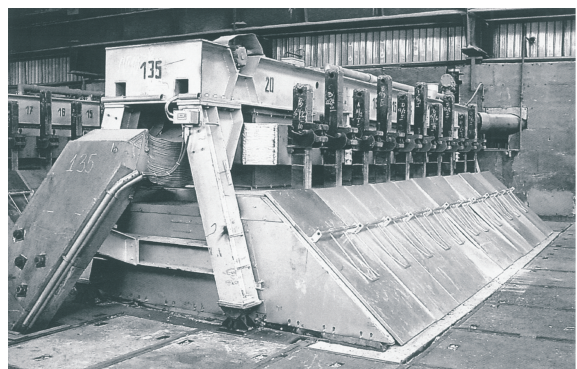
Ocjenjivanje opasnosti za zdravlje kvantitativnim određivanjem koncentracije fluorovodika te uspoređivanjem rezultata izmjerenih vrijednosti s maksimalno dopustivim koncentracijama potvrđuju da pri elektrolizi glinice unapređenjem tehnološkog procesa za sada nije moguće u cijelosti ukloniti štetnosti na radnim mjestima. Stoga se mjerama organizacije rada, načina rada, duljine izloženosti radnika i primjenom osobne zaštite, opasnosti za zdravlje zaposlenih u *Aluminiju* smanjuju na najmanju moguću mjeru. Organizacija posla koja reducira izloženost nepovoljnim čimbenicima okoliša uz osobnu zaštitu ključna je u zaštiti zdravlja radnika zaposlenih u aluminijskoj industriji, gdje se unatoč modernizaciji i novim tehnologijama radi u teškim uvjetima. Organizacija posla u pogonu *Elektroliza* u četiri smjene po 6 sati reducira izloženost nepovoljnim čimbenicima okoliša te je

uz osobnu zaštitu ključna u zaštiti njihova zdravlja. U svrhu osobne zaštite, sukladno propisima zaštite na radu, radnici su obvezni nositi osobna zaštitna sredstva: respiratore za zaštitu od štetnih plinova i aerosola (*Zakon o zaštiti na radu, 1990.*).

Osim što su osposobljeni za rad na siguran način, sukladno zakonskim obvezama radnici se jednom godišnje podvrgavaju periodičkim pregledima u specijalističkoj ordinaciji medicine rada. Monitoring izloženosti radnika štetnim čimbenicima na radnom mjestu presudni je pokazatelj uspješnosti provođenja mjera zaštite zdravlja radnika. Tako se kod izloženosti fluorovodičnoj kiselini primjenjuje analiza fluorida u mokraći. Uobičajeno je da se fluoridi određuju prije radne smjene i nakon radne smjene. Sustavna briga za sigurnost i zdravlje pridonosi smanjenju ozljeda na radu i smanjenju sati bolovanja.



Slika 1. Stara elektrolitička ćelija -142 KA  
Figure 1. Old electrolytic cell - 142 KA



Slika 2. Modernizirana elektrolitička ćelija VAL-165  
Figure 2. Modernised electrolytic cell VAL-165

## LITERATURA

Aluminium Mostar, dostupno na: [www.aluminij.com](http://www.aluminij.com), Accessed: 21.02.2005.

Chandrasekaran, NK.: Welding and health-a practical perspective, *Ind. J. Occup. Environ. Med.*, 2001., 5, 166-168.

Damiano, J.: What do we need to monitor in the workplace. In: Priest, ND. 'Donnell. TV: *Managing health in the aluminium industry*. London: Middlesex University Press, 8-20, 1999.

Doko Jelinić, J., Mustajbegović, J., Žuškin, E., Lukić, J., Čavar, V., Ivanković, A.: Managing Occupational Safety and Health in Aluminium Production Factory, Mostar, Bosnia and Herzegovina, *Croat. Med. J.*, 46, 2005., 838-847.

Hjortsberg, U., Nise, G., Orbaek, P., Soes-Petersen, U., Arborelius, M.: Bronchial asthma due to exposure to potassium aluminium-tetrafluoride. Letter to the editor, *Scand. J. Work Environ. Health*, 1986., 12, 223.

JUS.Z.BO.001, Maksimalno dopuštene koncentracije škodljivih gasova, para i aerosola u atmosferi radnih prostorija i radilišta, III. Izdanje, Jugoslovenski zavod za normizaciju, Jugoslovenski standard, Službeni list SFRJ, br. 35/1971.

Kelly, JW.: Overview of health issues for the past twenty-five years in the aluminium industry.

In: Priest, ND., O'Donnell, TV.: *Managing health in the aluminium industry*, Middlesex University Press, London, pp 1-7,1999.

Pierre, F., Diebold, F., Baruthio, F.: Biomonitoring of aluminium in production workers In: Priest, ND., O'Donnell, TV.: *Managing health in the aluminium industry*, Middlesex University Press, London, 68-87, 1999.

*Pravilnik o načinu i postupku vršenja periodičkih pregleda i ispitivanja iz oblasti zaštite na radu*, Službeni list SR Bosne i Hercegovine, br. 2/1991.

Wald, P., Stave, G.: *Physical and biological hazards of the workplace*, John Wiley and Sons, New York, 2002.

Westberg, HB., Selden, Al., Bellander, T.: Emissions of some organochlorine Compounds in experimental aluminium degassing with hexachloroethane, *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 12, 1997., 3, 178-83.

Westberg, HB., Selden, Al., Bellander, T.: Exposure to chemical agents in Swedish aluminum foundries and aluminum remolding plants. A comprehensive survey, *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 16, 2001., 1, 66-77.

*Zakon o zaštiti na radu SR Bosne i Hercegovine*, Službeni list, br. 22/1990.

#### FLUORHYDROGEN EMISSION IN ALUMINIUM OXIDE ELECTROLYSIS - HARMFULNESS DIFFICULT TO ERADICATE

**SUMMARY:** The aim was to assess the effects of upgraded technological process for aluminium oxide electrolysis on the presence and level of concentration of fluorhydrogen in the work environment. Results of mandatory periodic measurements of chemical and physical factors in the work environment in company Aluminij d.d. Mostar were compared. Measurements were taken before the war, in 1988, and following the reconstruction and modernisation of the plant in 2004. Measurements to confirm the presence and concentrations of fluorhydrogen were made at the same workplaces and using the same methods. Test results obtained were expressed as the mean value of three separate measurements. Fluorhydrogen concentrations following the modernisation were compared to those before the modernisation. Results from 1988 show higher fluorhydrogen concentrations at all workplaces. Concentrations of up to 10 times higher than those allowed were recorded in open cells. After the modernisation, the measured concentrations exceeded those allowed in 82.3% of the samples. In open cells those values were up to 6 times higher than those in closed cells, and in the latter case they were clustered around the limit values. The modernisation of the technological process did not remove the exposure to fluorhydrogen but only partly reduced it.

**Key words:** fluorhydrogen, electrolytic cells modernisation

Original scientific paper

Received: 2006-04-04

Accepted: 2006-09-04