



14th International Foundrymen Conference

Development and Optimization of the Castings Production Processes

May, 15 - 16, 2014, Opatija, Croatia

www.simet.hr/~foundry

HAZARDOUS SUBSTANCES IN FOUNDRIES

Tahir Sofilić and Faruk Unkić

University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44010 Sisak, Croatia

Abstract

Given the very widespread use of hazardous materials/chemicals in all aspects of human life, especially in the industry, and their possible impact on human life, there is a need for the establishment of safe management of hazardous substances / chemicals. It is a necessary mechanism because of their inevitable use in industry in order to ensure effective prevention of possible adverse effects on human health and the environment.

The use of hazardous substances in the foundry has a long tradition and has always represented a further threat to the workers who manage the processes of the metal casting, as well as impact to the environment. To improve the method of use of hazardous substances in foundries, the paper describes the safe use of hazardous substances / chemicals in metal casting processes. According to our knowledge, very little attention has been paid to this topic.

Keywords: dangerous substance, metal casting, metallurgical processes, foundry

Sažetak

S obzirom na vrlo rasprostranjenu uporabu opasnih tvari/kemikalija u svim segmentima ljudskog života, a posebice u industriji, te njihov mogući utjecaj na život čovjeka, nameće se potreba za uspostavom sustava sigurnog upravljanja opasnim tvarima/kemikalijama. To je neophodan mehanizam zbog njihove neizbježne uporabe u industriji u cilju osiguravanja učinkovitog sprječavanja mogućeg štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje i okoliš.

Uporaba opasnih tvari u ljevaonicama ima dugu tradiciju i oduvijek je predstavljala dodatnu opasnost za ljude koji upravljaju procesima lijevanja metala, kao i opasnost za okoliša. Kako bi se unaprijedio način korištenja opasnih tvari u ovoj djelatnosti, u radu je opisan siguran način uporabe opasnih tvari / kemikalija u procesima lijevanja metala o čemu se do sada nije dovoljno govorilo.

Ključne riječi: opasne tvari, lijevanje metala, metalurški procesi, ljevarstvo

Uvod

Svaki gospodarski razvoj predstavlja i porast životnog standarda kojeg prati intenziviranje ljudske djelatnosti koja vodi ka izgradnji industrijskih postrojenja, povećanju potrošnje energije i sirovina, korištenju svih postojećih resursa, a sve to dovodi do novog i neminovnog opterećenja okoliša.

Čovjek je ovime promijenio i poremetio izmjene tvari u okolišu kako s promjenom njihovih koncentracija u svim njegovim sastavnicama, tako i tvorbom novih u prirodi nepoznatih spojeva. Na ovaj način uništen je niz genetskih informacija trajnim smanjenjem biološke raznolikosti, a razvojem genetskog inženjerstva i stvaranjem novih informacijskih sadržaja nastali su novi problemi s, u ovom trenutku, nepoznatim posljedicama.

Opterećenjem okoliša kao cjeline, nije pošteđena niti jedna od njegovih sastavnica, stoga istraživanja o izvorima onečišćenja okoliša, te kvantitativna ocjena utjecaja okolišnih čimbenika koji mogu biti štetni po zdravlje ljudi, iziskuje interdisciplinarno i u pravilu dugoročno i ciljano praćenje stanja okoliša i zdravlja populacije, jer zaštita svih dijelova ekosustava i sprječavanje njihovog onečišćenja ljudskom djelatnošću nameće se kao jedno od temeljnih načela održanja života na Zemlji.

U Republici Hrvatskoj (RH) postoji niz područja koja se u tom smislu ne prate sustavno, a razlozi su nepostojanje zakonske obveze, nedovoljna dokazivost povezanosti okolišnih čimbenika sa njihovim učincima na zdravlje ljudi, nedostatak standardiziranih pokazatelja, kao i izostanak financijskih sredstava. Iako nedostaju relevantni podaci za provedbu cjelovitih i odgovarajućih analiza i procjena o utjecaju okolišnih čimbenika na zdravlje čovjeka, ipak, dostupni podaci na razini RH upućuju na mogući negativan utjecaj okoliša na zdravlje ljudi, posebice u blizini industrijskih izvora onečišćenja.

Postoji relativno veliki broj rezultata istraživanja o utjecaju industrije na onečišćenje okoliša, posebice metalurške industrije. Naime, poznato je da među metalurškim pogonima za proizvodnju, najveće izvore onečišćenja okoliša predstavljaju pogoni za proizvodnju metalurškog koksa, pogoni za sinteriranje željezne rude, proizvodnju sirovog željeza visokopećnim postupkom i pogoni proizvodnje čelika, ljevnice željeznih i neželjeznih metala i legura itd. Ova postrojenja svojim emisijama u okoliš, a prije svega u zrak i vode, a često i u tlo, opterećuju okoliš značajnim količinama sumpor (IV) oksida, ugljik (II) oksida, fluorida, amonijaka, teških metala, policikličkih aromatskih ugljikovodika, polikloriranih bifenila, polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i polikloriranih dibenzofurana, cijanida, ulja i masti, suspendiranih tvari, a posebno su značajna opterećenja okoliša različitim proizvodnim otpadom.

Neke od navedenih onečišćujućih tvari svrstavaju se u posebnu skupinu koja se naziva *opasne tvari*. Unošenjem ovih opasnih tvari u obliku otpada u okoliš, kao i njihovom proizvodnjom radi korištenja u različitim industrijskim procesima i svakodnevnom životu, čovjek povećava rizik od njihovog utjecaja na vlastito zdravlje, jer opasne tvari svojim sastavom, količinom i svojstvima predstavljaju opasnost po okoliš.

Dostupni literaturni podaci istraživanja uporabe opasnih tvari u metalurškim procesima, a posebno u ljevarstvu, su vrlo oskudni, stoga njihov mogući utjecaj na

okoliš kao i mjere koje je nužno poduzimati kako bi se emisija u okoliš opasnih tvari iz ovih proizvodnih procesa smanjila, zaslužuje posebnu pozornost.

Što su opasne tvari

Ranije se za opasne tvari obično govorilo da su to tvari svrstane u tri skupine, tj. govorilo se o opasnim kemikalijama kao jednoj skupini, radioaktivnim tvarima kao drugoj skupini i biološkim opasnim tvarima kao trećoj skupini. Ono što je ovim skupinama tvari uvijek bilo zajedničko je da su mogle ugroziti zdravlje ljudi, izazvati onečišćenje okoliša ili nanijeti materijalnu štetu.

Danas se opasnim tvarima mogu nazvati sve tvari koje za vrijeme proizvodnje, prijevoza, prerade, skladištenja, korištenja u tehnološkom procesu ili nastajanja u tehnološkom procesu u obliku nus-proizvoda ili otpada, ispuštaju ili stvaraju zarazne, nadražujuće, zapaljive, eksplozivne, korozivne, zagušljive, toksične ili druge opasne prašine, dimove, plinove, magle, pare ili vlakna kao i štetna zračenja u količinama koje mogu ugroziti život i zdravlje ljudi, materijalna dobra i okoliš u cijelosti što ponekad može dovesti do ekološke nesreće.

S obzirom na činjenicu da opasne tvari mogu ugroziti zdravlje ljudi, izazvati onečišćenje okoliša ili nanijeti materijalnu štetu, njihova proizvodnja, stavljanje u promet i samo korištenje mora biti pod nadzorom kompetentnih institucija i stručnjaka, te je ovo područje uređeno odgovarajućim nacionalnim zakonima pravilnicima i uredbama, europskim direktivama (smjernicama) i drugim propisima i međunarodnim ugovorima:

- Direktiva Vijeća od 27. lipnja 1967. (Direktiva 67/548/EZ) u vezi s usklađivanjem zakonodavstva i drugih propisa u vezi s razvrstavanjem, pakiranjem i označavanjem opasnih tvari (*Sl L 196, 16.8.1967.*),
- Direktiva 1999/45/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća od 31. svibnja 1999. u vezi s usklađivanjem zakona i drugih propisa u vezi razvrstavanja, pakiranja i označavanja opasnih pripravaka (*Sl L 200, 30.7.1999.*),
- Direktiva Vijeća od 4. lipnja 1974. kojom se propisuju detaljne odredbe o prijelaznim mjerama koje se tiču djelatnosti trgovine i distribucije toksičnih proizvoda i djelatnosti koje obuhvaćaju profesionalnu upotrebu takvih proizvoda, uključujući i djelatnost posrednika (*Sl L 307, 18.11.1974.*),
- Direktiva 2004/10/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća od 18. veljače 2004. o usklađivanju potrebnih zakona i drugih propisa o primjeni načela dobre laboratorijske prakse i provjeri njihove primjene u ispitivanju kemijskih tvari (*Sl L 50, 20.2.2004.*)
- Uredba (EZ) br. 1907/2006 Europskoga parlamenta i Vijeća EZ o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničavanju kemikalija (REACH) i osnivanju Europske agencije za kemikalije te o izmjeni Direktive 1999/45/EZ i stavljanju izvan snage Uredbe Vijeća (EEZ) br. 793/93 i Uredbe Komisije (EZ) br. 1488/94 kao i Direktive Vijeća 76/769/EEZ i

Direktiva Komisije 91/155/EEZ, 93/67/EEZ, 93/105/EZ i 2000/21/EZ (SI L 396, 30.12.2006.),

- Uredba (EZ) br. 1272/2008 Europskoga parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2008. o razvrstavanju, označavanju i pakiranju tvari i smjesa, kojom se izmjenjuju, dopunjuju i ukidaju Direktiva 67/548/EEZ i Direktiva 1999/45/EZ i izmjenjuje i dopunjuje Uredba (EZ) br. 1907/2006 (SI L 353, 31.12.2008.),
- Uredba (EZ) br. 689/2008 Europskoga parlamenta i Vijeća o izvozu i uvozu opasnih kemikalija (SI L 204, 31.7.2008.),

Propisi RH kojima se uređuje postupanje s opasnim tvarima tj. njihova proizvodnja, stavljanje u promet i samo korištenje, usklađeni su s relevantnim aktima Europske unije od kojih su najznačajniji:

- Zakon o provedbi Uredbe (EZ) br. 1907/2006 Europskoga parlamenta i Vijeća EZ o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničavanju kemikalija (REACH) i osnivanju Europske agencije za kemikalije te o izmjeni Direktive 1999/45/EZ i stavljanju izvan snage Uredbe Vijeća (EEZ) br. 793/93 i Uredbe Komisije (EZ) br. 1488/94 kao i Direktive Vijeća 76/769/EEZ i Direktiva Komisije 91/155/EEZ, 93/67/EEZ, 93/105/EZ i 2000/21/EZ (NN br. 53/08, 18/13)
- Zakon o provedbi Uredbe (EZ) br. 689/2008 Europskoga parlamenta i Vijeća EZ o izvozu i uvozu kemikalija (NN br. 139/10, 25/13)
- Zakon o provedbi Uredbe (EZ) br. 1272/2008 Europskoga parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2008. (NN br. 50/12),
- Zakon o kemikalijama (NN br.18/13)
- Pravilnik o načinu vođenja očevidnika o kemikalijama te o načinu i rokovima dostave podataka iz očevidnika (NN br. 99/13)
- Pravilnik o uvjetima za obavljanje djelatnosti proizvodnje, stavljanjem na tržište i korištenja opasnih kemikalija (NN br. 99/13)
- Pravilnik o gospodarenju polikloriranim bifenilima i polikloriranim terfenilima (NN br. 105/08)
- Uredba o sprječavanju velikih nesreća koje uključuju opasne tvari (NN br. 114/08)

Zbog činjenice da su opasne tvari često predmet međunarodne trgovine, a njihova uporaba raširena u svim sferama ljudske djelatnosti, to je i opasnost od mogućih štetnih posljedica po okoliš vrlo česta. Kako bi se smanjila mogućnost nekontroliranog unošenja u okoliš i njihovo štetno djelovanje, bilo je nužno ustrojiti jedinstven sustav i siguran način njihovog razvrstavanja i označavanja.

S obzirom na brojnost opasnih tvari, prije svega je bila načinjena Lista opasnih tvari koja i danas predstavlja popis tvari čije je razvrstavanje i obilježavanje usklađeno i dogovoreno na razini Europske unije (Direktive 67/548/EEZ, Prilog I). Ova lista iz 1967. godine je sadržavala oko 2.700 postojećih i oko 1.100 novih tvari [1] gdje se za

svaku od njih navodi uz kemijsko ime i tzv. EC i CAS broj. EC ili EZ broj tj. EINECS, ELINCS ili NLP je službeni broj tvari u Europskoj uniji, a CAS broj je identifikacijski broj koji je dodijeljen svakoj pojedinačnoj tvari koja je objavljena u znanstvenoj literaturi i unesena u CAS registar (engl. *Chemical Abstract Service*, CAS).

Znači, u opasne tvari i smjese se ubrajaju sve opasne kemikalije koje se, nalaze u Europskom popisu postojećih tvari na tržištu iz razdoblja od 1.1.1971. do 18.9.1981. (engl. *European Inventory of Existing Commercial chemical Substances*, EINECS), kao i kasnije objavljenom Europskom popisu novih tvari (engl. *European List of Notified Commercial Chemical Substances*, ELINCS). Prema navedenom opasne tvari se mogu razvrstati kao: *eksplozivne kemikalije, oksidirajuće kemikalije, vrlo lako zapaljive kemikalije, lako zapaljive kemikalije, zapaljive kemikalije, vrlo otrovne kemikalije, otrovne kemikalije, štetne kemikalije, nagrizajuće kemikalije, nadražujuće kemikalije, kemikalije koje dovode do preosjetljivosti, kancerogene kemikalije, mutagene kemikalije, reproduktivno toksične kemikalije i kemikalije opasne za okoliš*. Na popisu ELINCS iz 2009. godine, koji je sveobuhvatan, nalazi se ukupno evidentirano 5.292 tvari [2].

Stupanjem na snagu Uredbe 1272/2008/EZ, prestale su vrijediti Direktiva Vijeća 67/548/EEZ o usklađivanju zakona i drugih propisa u odnosu na razvrstavanje, pakiranje i označivanje opasnih tvari kao i Direktiva 1999/45/EZ o usklađivanju zakona i drugih propisa država članica u odnosu na razvrstavanje, pakiranje i označivanje opasnih pripravaka. Svrha ove Uredbe je bila osigurati visoku razinu zaštite zdravlja ljudi i okoliša te slobodu kretanja tvari, smjesa i proizvoda.

Stoga je novi sustav razvrstavanja tvari ili smjesa unaprijeđen u odnosu na stari i načinjen je tako da prije svega ukaže rukovatelju/korisniku opasne tvari na vrstu i ozbiljnost opasnosti koju predstavlja ta tvar ili smjesa, tj. pokaže kolika je njena potencijalna mogućnost da štetno djeluje na ljude ili okoliš.

Opasne tvari i njihove smjese razvrstavaju se na temelju njihovih karakteristika opasnosti koje proizlaze iz:

- fizikalno-kemijskih svojstava,
- svojstava opasnih za zdravlje,
- svojstava opasnih za okoliš.

Ovaj sustav predstavlja osnovu globalno ujednačenog sustava informacija o fizikalnim svojstvima, učinku na okoliš, zdravlje i zaštitu vezano za opasne kemikalije kroz usklađenje kriterija za njihovo razvrstavanje i označavanje.

Uredba 1272/2008/EZ propisala je kriterije za razvrstavanje opasnih tvari koji su dogovoreni na razini UN-a, a čine tzv. *Globalno usklađen/harmonizirani sustav razvrstavanja i označavanja kemikalija* [3] (engl. *The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*, GHS). GHS sustav je donio nove kriterije razvrstavanja, simbole opasnosti (piktograme) te oznake upozorenja i obavijesti koji se označavaju velikim tiskanim slovima H i P, a koji su zamijenili oznake R i S.

Takav sustav osigurava da se kemikalije razvrstavaju i označavaju na identičan način diljem svijeta što pomaže jednostavnijem prometu opasnih tvari budući da su dosadašnji različiti sustavi razvrstavanja bili svojevrsna barijera slobodnom

međunarodnom prometu te su zahtijevali i dodatna financijska sredstva kako bi se iste tvari razvrstale i označile na različite načine sukladno različitim propisima i kriterijima razvrstavanja.

Uredba 1272/2008/EZ, nazivana često CLP Uredba (engl. *Classification, Labeling and Packaging*, CLP), zahtijeva od industrije ispravno razvrstavanje, označavanje i pakiranje opasnih tvari prije nego što tu opasnu tvar stavi na tržište s ciljem zaštite radnika, potrošača i okoliša.

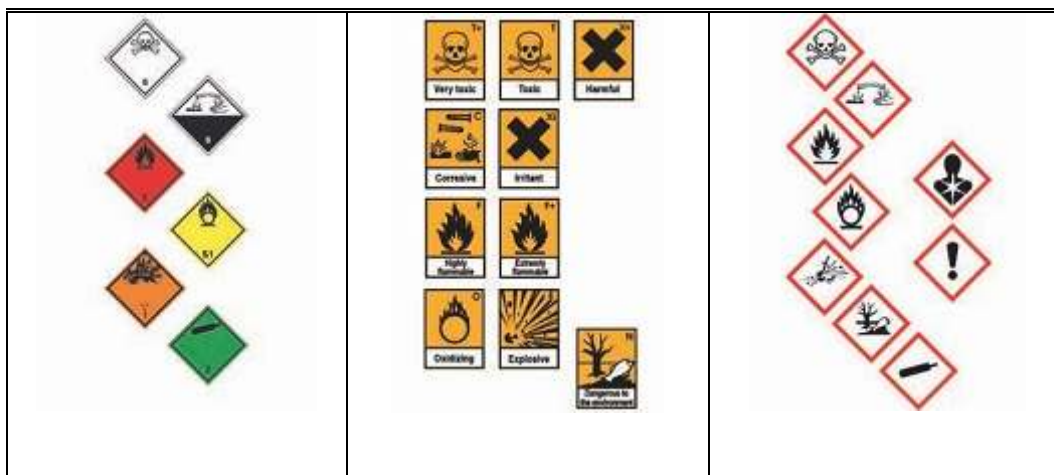
Kako bi se što učinkovitije zaštitilo radnika koji rukuje opasnom tvari bilo da ju skladišti, prevozi ili koristi, te da bi se zaštitio i okoliš u cijelosti, proizvođači bilo koje tvari su dužni utvrditi relevantne informacije koje su raspoložive za tu tvar kako bi odredili jesu li s njome povezane fizikalne opasnosti ili opasnosti za zdravlje ljudi i okoliš. Pri tome je vrlo važno obratiti pozornost na podatke dobivene u skladu s jednom od propisanih metoda ispitivanja; epidemiološke podatke i iskustva s učincima tvari na ljude, kao što su podaci o izloženosti na radnom mjestu i podaci iz baza podataka o nezgodama; sve ostale informacije dobivene u skladu s odgovarajućim propisima EU; sve nove znanstvene informacije kao i sve ostale informacije dobivene u okviru međunarodno priznatih programa kemijske sigurnosti, a koje se odnose na oblike i agregatna stanja u kojima se tvar stavlja u promet i u kojima je realno očekivati da će se koristiti.

Ako se na temelju ovako dobivenih informacija tvar ili smjesa razvrsta kao opasna, proizvođači, distributeri i daljnji korisnici moraju osigurati da se ta tvar odnosno smjesa prije stavljanja u promet označi i zapakira u skladu s važećim propisima. Ovdje je važno napomenuti da korisnik ne smije prihvatiti ponuđenu tvar i ne dozvoliti njenu uporabu ukoliko nisu zadovoljeni propisi glede pakiranja i označavanja opasne tvari.

Pri označavanju pojedinih skupina opasnih tvari i smjesa potrebno je poznavati i druge propise [4,5] kojima se uređuje pojedine aktivnosti u okviru upravljanja ovom vrstom roba kako bi se rizici od nastajanja nezgoda i nesreća od opasnih tvari sveli na što je moguće manju mjeru. Tvari i smjese koje nisu propisno označene i zapakirane ne smiju se stavljati u promet.

Iako je GHS implementiran u Europu putem CLP Uredbe i primjenjuje se na tvari od 1. prosinca 2010., uključujući prijelazno razdoblje, a na smjese će se primjenjivati od 1. lipnja 2015., moguće je još uvijek susresti različito označavanje kemikalija u skladu s propisima o prijevozu opasnih tvari cestovnim i željezničkim prometom (ADR/RID), propisima prema Direktivi 67/548/EEZ o opasnim tvarima te CLP regulativom, kako je to i prikazano na slici 1.

OZNAČAVANJE OPASNIH TVARI		
ADR/RID	Direktiva 67/548/EEZ	GHS/CLP



Slika 1: Označavanje opasnih tvari prema ADR/RID-u, Direktivi 67/548 EZZ i Uredbi CLP

Naime, prema staroj Direktivi 67/548 EZZ, opasne tvari su se označavale grafičkim znakovima (simbolima) koji su bili crne boje na narančastoj podlozi, a iznad simbola se obično navodio i slovni znak za opasnost, što nije bilo obvezno, ali se preporučivalo.

Kod označavanja opasne tvari ili smjese, nužno je da onaj tko stavlja tu tvar ili smjesu na tržište, korisniku te tvari ili smjese priopći sve relevantne informacije koje su raspoložive, a na temelju kojih je utvrđena njena opasnost za zdravlje ljudi i okoliš. Priopćavanje se obično izvodi stavljanjem naljepnice na pakiranje (ambalažu) ili neizbrisivim nanošenjem teksta na pakiranje (ambalažu).

Sukladno CLP Uredbi, naljepnica mora sadržavati slijedeće elemente:

- a) naziv, adresa i broj telefona dobavljača;
- b) ako je zapakirana tvar ili smjesa dostupna pučanstvu, nazivna količina tvari, odnosno smjese u pakiranju osim ako je ta količina navedena drugdje na pakiranju;
- c) identifikacijsku oznaku proizvoda;
- d) piktogram opasnosti;
- e) oznaku opasnosti;
- f) oznaku upozorenja;
- g) oznaku obavijesti;
- h) odjeljak za dopunske informacije.

Naljepnica na opasnoj tvari ili smjesi koja se stavlja u promet u RH mora biti na hrvatskom jeziku i latiničnom pismu. Iznimno, a prema važećim propisima, naljepnica na opasnim tvarima ili smjesama za industrijsku i laboratorijsku uporabu može biti na stranom jeziku ako su svi koji je rabe na drugi odgovarajući način upoznati s opasnim svojstvima opasne tvari ili smjese.

Boja, simboli i opći oblik piktograma opasnosti za sve razrede opasnosti, podjele unutar razreda opasnosti i kategorije opasnosti moraju odgovarati prikazanim primjerima u tablici 1.

Tablica 1 : Primjer simbola piktograma prema vrsti opasnosti

Piktogram	Razred opasnosti i kategorija opasnosti
FIZIKALNE OPASNOSTI	
GHS03  simbol: plamen iznad prstena	Oksidirajući plinovi Oksidirajuće tekućine Oksidirajuće krutine
OPASNOSTI ZA ZDRAVLJE	
GHS05  simbol: nagrizanje	Nagrizajuće za kožu Teška ozljeda oka
OPASNOSTI ZA OKOLIŠ	
GHS09  simbol: okoliš	Opasno za vodeni okoliš - akutna toksičnost - kronična toksičnost

Opasne tvari moraju biti zapakirane u kvalitetno pakiranje, što podrazumijeva da pakiranje mora biti dostatno čvrsto da podnese udarce i opterećenja, a do čega uobičajeno dolazi za vrijeme prijevoza, uključujući pretovar između prijevoznih jedinica i skladišta, kao i svako skidanje s palete ili iz zaštitnog pakiranja zbog kasnijeg ručnog ili strojnog rukovanja.

Pakiranja moraju biti izrađena i zatvorena tako da se spriječi svaki gubitak sadržaja pri pripremi za prijevoz, a koji može nastati u uobičajenim uvjetima prijevoza zbog

vibracija ili promjene temperature, vlažnosti ili tlaka. Pakiranja moraju biti zatvorena u skladu s uputama koje navodi proizvođač, te vidljivo obilježena oznakama opasnosti; dostatno čvrsta i nepropusna; otporna na tvar koja je pakirana u njoj; otporna na vlagu.

Ambalaža koja sadrži opasne tvari ili smjese mora udovoljavati sljedećim zahtjevima:

- ambalaža mora biti takvoga oblika i izvedbe koji onemogućuju oslobađanje sadržaja, osim u slučajevima kad je propisana jedna ili više posebnih sigurnosnih naprava;
- materijali od kojih je izrađena ambalaža i zatvarači ne smiju biti podložni oštećenjima u dodiru sa sadržajem niti skloni reakcijama sa sadržajem u kojima nastaju opasni spojevi;
- ambalaža i zatvarači moraju biti čvrsti i postojani čitavom površinom kako ne bi popustili i kako bi sigurno podnijeli uobičajena opterećenja i naprezanja kojima se izlažu prilikom rukovanja;
- ambalaža opremljena zatvaračima koji se mogu višekratno zatvarati mora biti izvedena na način da se ambalaža može opetovano otvarati i zatvarati, a da se pritom ne oslobodi sadržaj.

Ambalaža za pakiranja opasnih tvari razlikuju se prema obliku, načinu izrade, namjeni te materijalu izrade. Upotrebljavaju se: posude (metalne, plastične ili od čvrstog papira); sanduci (drveni, metalni, kartonski ili plastični); kanistri (čelični, metalni ili plastični) i vreće (papirnat, tekstilne ili od plastične folije), slika 2 i 3.



Slika 2: Neke vrste ambalaže korištene za pakiranje opasnih tvari



Slika 3: Heksamin ($C_6H_{12}N_4$, CAS 100-97-0, opasna tvar) pakiran u plastičnu vreću

Činjenica je da su svi oni koji proizvode, prevoze ili upotrebljavaju opasne tvari, izloženi riziku od nezgode, koja može ugroziti sigurnost i zdravlje ljudi i onečistiti okoliš. U svrhu smanjenja rizika od nezgode, nužno je permanentno poduzimati različite organizacijske i tehničke mjere kojima je zadaća smanjenje prisutne opasnosti. Pri tome su teoretsko znanje, ovladane vještine i stečeno iskustvo najznačajniji čimbenici.

Ozljede, smrtni slučajevi, velika materijalna šteta i štete na ekosustavima su uobičajene posljedice, a sveukupni iznosi šteta, koje nastaju su vrlo velike, stoga je interes svakog društva spriječiti ili u najgorem slučaju umanjiti štete i štetne posljedice djelovanja opasnih tvari na najmanju moguću mjeru. To se može postići prevencijom akcidenta tj. utvrđivanjem i analizom potencijalnih opasnosti na svim mjestima pojavljivanja opasne tvari od proizvodnje, prometa i uporabe.

Prometovanje opasnim tvarima i njihovim prijevozom od mjesta proizvodnje do mjesta distribucije i/ili uporabe, je vrlo značajno jer pri samom prijevozu opasnih tvari, postoji niz potencijalnih opasnosti. Stoga se pri prijevozu opasnih tvari mora posvetiti dužna pozornost ukrcaju, samom prijevozu te iskrcaju, jer za siguran prijevoz opasnih tvari treba analizirati sve potencijalne opasnosti i mjere zaštite u svim navedenim fazama prijevoza.

Za prijevoz opasnih tvari u RH primjenjuju se međunarodni propisi na kojima se temelji Zakon o prijevozu opasnih tvari [6].

Opasne tvari u okolišu

Opasne tvari u okoliš mogu doći od prirodnih izvora kao i od izvora koje je stvorio čovjek i to na način da se u okoliš oslobađaju spontano - svakodnevno ili pak da se pojavljuju kao posljedica nesretnog slučaja. Spontana i/ili rutinska oslobađanja dolaze i od prirodnih i od čovjekovom rukom stvorenih izvora te se stoga opasne tvari nalaze svuda oko nas, a da toga često nismo niti svjesni.

Iako je poznato da se danas u okolišu nalaze mnoge opasne tvari koje mogu ugroziti ljudsko zdravlje i okoliš u cijelosti, ipak ih se ne možemo odreći. Naime, opasne tvari, bilo da su proizvedene u RH ili uvezene, svakodnevno nas okružuju jer su vrlo često osnova mnogih tehnoloških procesa, mnoge od njih su energetski izvori, neke su nezamjenjive u medicini, poljoprivredi, šumarstvu i drugim gospodarskim granama.

Prema dostupnim podacima [7] za razdoblje od 2008. do 2012. godine, na hrvatskom se tržištu, bilo da su proizvedene ili uvezene, nalazilo oko 2 000 različitih opasnih kemikalija (vrlo otrovne, otrovne, štetne, nagrizajuće, i/ili nadražujuće), od čega se domaća proizvodnja ovih kemikalija kretala od 5,9 milijuna tona 2012. do 6,1 milijun tona 2009. godine. U istom razdoblju na tržište RH uvezeno je opasnih kemikalija u količini od 2,5 milijuna tona 2012. do 4,1 milijun tona 2009. godine.

Navedene količine proizvedenih i uvezenih opasnih kemikalija još su jedan pokazatelj da je veliki broj ljudi u izravnom i/ili posrednom kontaktu s opasnim tvarima, od njihove proizvodnje, skladištenja, uvoza, prijevoza i uporabe, te stoga opasne tvari predstavljaju posebnu skupinu potencijalnih onečišćujućih tvari okoliša kojima do sada nije pridavan odgovarajući značaj.

Iz skupine gore navedenih opasnih tvari, mnoge od njih se danas koriste u metalurškim i metaloprerađivačkim procesima kao što su: procesi proizvodnje čelika, lijevanja metala, obrade metala (proizvodnja cijevi, izvlačenja žice i sl.), površinske obrade metala, toplinske obrade metala itd.

Iz ovih procesa emitiraju se u okoliša mnoge onečišćujuće tvari, poput sumporovog (IV) i ugljikovih (II i IV) oksida, fluorovodika, amonijaka, benzena, teških metala, fenola, cijanida, ulja i masti, troske, iskorištenog vatrostalnog materijala, metalnih strugotina, muljeva, prašine i ogorina, postojana organska onečišćenja čiji su predstavnici policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili, poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini i poliklorirani dibenzofurani, dobro su poznate.

No, uz sva navedene onečišćujuće tvari koje nastaju kao neželjeni produkti različitih reakcija u ovim procesima, istovremeno postoji niz tvari čije emisije mogu imati neželjene posljedice po okoliš, a ne nastaju u ovim procesima već se koriste kao prateći materijali. Oni se obično koriste u pripremi procesa (veziva, premazi, aditivi), održavanju opreme kojom se izvode procesi (maziva ulja i masti, antikorozijska sredstva, antifrizi,...) ili pak služe u postupcima dorade proizvoda (zaštitni premazi, boje, lakovi,...). Mnoga od ovih sredstava koja nisu ništa drugo nego proizvodi kemijske i naftne i petrokemijske industrije su tvari ili smjese tvari koje su po svojim karakteristikama razvrstane u opasne tvari, te njihova uporaba i gospodarenje podliježe naprijed navedenoj legislativi.

O uporabi opasnih tvari u metalurškim procesima, a posebice u procesima lijevanja metala, te njihovom mogućem štetnom djelovanju na okoliš, malo se zna. Naime, uporaba opasnih tvari u metalurgiji, a posebice u ljevaonicama ima dugu tradiciju i oduvijek je predstavljala dodatnu opasnost za ljude koji upravljaju ovim procesima, kao i za okoliša.

Uporaba opasnih tvari u procesima lijevanja metala

Lijevanje je tehnologija oblikovanja predmeta od metala kojom se rastaljeni metal (talina/litina) ulijeva u kalup. Taljenje i izrada taline danas se uglavnom obavlja u električnim pećima, nakon čega se ljevačkim loncima transportira do kalupa u koje se izlijeva. Opasne tvari se u ovim procesima koriste u različitim fazama, od izrade taline, lijevanja u kalupe, čišćenja i finalizacije proizvoda, pa se svi koji rukuju ovim tvarima, moraju pravovremeno upoznati s njihovim svojstvima i obučiti za rad na siguran način, kako bi zaštitili sebe, svoje suradnike i okoliš u cijelosti.

Naime, pri proizvodnji taline za izradu odljevaka, često se u pripremi metalnog uložka za elektropeć, primjenjuju različiti postupci čišćenja i odstranjivanja eventualno prisutnog ulja i masti, različitih prevlaka (polimernih materijala, boja, lakova, metalnih prevlaka) i produkata korozije sa metalnog otpada koji se koristi kao sirovina za elektropeć. Također se, opasne tvari u ovim procesima koriste i u fazi finalizacije gotovih proizvoda i to za odstranjivanje produkata termičke obrade (ljusaka ogorine, oksidnih filmova i sl.) na gotovim proizvodima, kao i za zaštitu njihove površine postupcima pasivacije.

Za uklanjanje masti i ulja kao i nekih boja i lakova eventualno prisutnih na metalnom otpadu otpadu, obično se koriste različita organska otapala, koja zbog svoje zapaljivosti, otrovnosti i štetnosti po okoliš uvijek predstavljaju dodatni problem i obvezuju korisnika na dodatne mjere opreza i zaštite od mogućeg štetnog djelovanja na ljude i okoliš. U ovu i slične svrhe često se koristi [8] trikloretilen i njemu slična otapala, a mogu se koristiti i neklorirana otapala poput acetona, metanola, etanola, metilketona, benzena, toluena, itd.

U slučaju potrebe za čišćenjem metalnog (čeličnog) otpada od primjesa cinka odnosno uklanjanja cinkove prevlake koja je služila kao zaštita od korozije predmeta kojem je istekao životni vijek te se našao u metalnom otpadu, koriste se kemijski i elektrolitički postupci tzv. decinkizacije uporabom kemikalija [9-11] poput sulfatne kiseline, kloridne kiseline, otopine amonijevog karbonata, otopine tzv. žive ili kaustične sode tj. natrijevog hidroksida, itd.

Nadalje, za vrijeme postupaka finalizacije čeličnih odljevaka koja se često provodi termičkom obradom, dolazi do pojave ogorine/ljusaka koje je potrebno ukloniti. Uklanjanje ovog sloja ogorine provodi se tzv. „kiselenjem“ (engl. *Pickling*) pomoću nitratne kiseline, koja općenito nije agresivna prema nehrđajućim čelicima, te služi za postizanje optimalne otpornosti prema koroziji - ili pasivaciji [12]. S obzirom na veliku raznolikost u kemijskom sastavu ovih vrsta čelika, odnosno različit sadržaj legirajućih elemenata, važno je ispravno odabrati odgovarajuću kiselinu ili smjesu kiselina za

obradu pojedine vrste čelika. Kiseline koje se pri ovome koriste su uglavnom nitratna (HNO_3), fluoridna (HF), sulfatna (H_2SO_4) i kloridna (HCl).

Sve ove kiseline su razvrstane u opasne tvari i/ili smjese i predstavljaju potencijalnu opasnost te je obveza njihovih korisnika pri nabavci osigurati potrebnu prateću dokumentaciju, kako bi se uporaba ovih kemikalija izvodila na propisan način i otklonila svaka mogućnost njihovog mogućeg štetnog djelovanja na ljude i okoliš.

Nakon faze taljenja metalnog uloška, dobivena talina se ljevačkim loncima transportira do kalupa u koje se izlijeva, te u kalupu nastaje oblikovani proizvod koji se naziva odljevak. Kalupi se, s obzirom na način uporabe dijele na stalne i jednokratne, a što ovisi o mogućnosti višekratnog korištenja ili jednokratnog korištenja za izradu samo jednog odljevka. Naime, uprabom stalnih kalupa (kokila) izrađenih od legiranog čelika ili sivog lijeva, moguće je odliti više odljevaka korištenjem jednog te istog kalupa, dok se pri uporabi jednokratnih kalupa, za svaki pojedinačni odljevak koristi novi kalup.

Pri izradi jednokratnih kalupa obično se koristi tzv. kalupna mješavina koja se sastoji od pijeska (kvarcni, kromitni, cirkonski ili drugi), veziva i različitih dodataka.

Veziva imaju zadaću da kalupu daju potrebna mehanička svojstva koja se mogu postići sabijanjem kalupne mješavine pri čemu veziva djeluju fizikalnim silama, ili se vezivanje postiže kemijskom reakcijom veziva gdje sabijanje nije potrebno. Relativno veliki broj poznatih veziva se obično razvrstava na anorganska (glina, cement, vodeno staklo) i organska (smole) od kojih mnoga imaju opasna svojstva na temelju kojih se razvrstavaju u opasne tvari.

Među anorganskim vezivima određene fizikalno-kemijske karakteristike upozoravaju na potrebu odgovarajuće pozornosti pri uporabi vodenog stakla i etilsilikatnog veziva i to kako slijedi.

Vodeno staklo – je vodena otopina natrijevog silikata i predstavlja najpoznatije anorgansko silikatno vezivo. To je bezbojna gusta tekućina bez boje i mirisa, pH 12, formule $m(\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2) \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Natrijev silikat je bijela, kruta tvar, formule Na_2SiO_3 , CAS: 6834-92-0.

U čistom stanju vodeno staklo može nadraživati oči, ali nakon vezanja s drugim materijalima njegova se opasna svojstva gube. Bez obzira na njegova relativno blaga štetna svojstva u radu s njim se mora koristiti osobna zaštitna oprema (npr. radnu odjeću dugih rukava i nogavica, obuću koja obuhvaća cijelo stopalo, rukavice od PVC ili sličnog materijala, naočale u slučaju kad postoji mogućnost prskanja itd.).

Etilsilikatna veziva – tetraetil ortosilikat, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, bezbojna tekućina, otrovan, zapaljiv, CAS: 78-10-4. Koristi se kod točnog lijeva i pri izradi keramičkih jezgri, a vezivanje zrna kvarcnog pijeska se temelji na reakcijama hidrolize i koagulacije, tj. na formiranju silikatnog gela u hidroliziranoj otopini tetraetil silikata [13].

Na pozornost pri uporabi ovog veziva, upozoravaju i oznake na ambalaži u kojoj dospijeva u ljevaonice, kako je i prikazano na slici 4.

Organska veziva se u ljevarstvu koriste od davnina, a u početku su to bila prirodna veziva poput melase, lanenog i ribljeg ulja, škroba, i sl., što je s vremenom zamijenjeno sintetskim vezivima.



Slika 4: Pakiranje tetraetil ortosilikata namijenjenog uporabi u ljevaonicama

Kao sintetska veziva se koriste uglavnom različite smole poput fenolnih, furanskih, uretanskih, alkidnih, akrilnih epoksidnih smola i njihovih kombinacija [14-17] koje su obično i opasne tvari i/ili smjese, te predstavljaju potencijalnu opasnost kako za ljude tako i za cijeli okoliš.

Fenolne smole (CAS: 69106-59-8) dolaze u krutom (žućkasti, sivi ili blijedo ružičasti prahovi) ili tekućem (smeđe-crvenkaste tekućine) obliku. Tekuće fenolne smole su obično vodene ili alkoholne otopine fenol-formaldehidne ili krezol- formaldehidne smole.

Furanske smole (CAS: 25212-86-6) su žućkaste, smeđe do smeđe-crne mutne tekućine karakterističnog mirisa po furfuralnom alkoholu, uz kojeg, sadrže i karbamid, formaldehid i fenol. Kao katalizator za očvršćivanje veziva pri uporabi furanske smole, obično se koristi fosforna kiselina.

Alkidne smole (CAS: 63148-69-6) se također često koriste u ljevaonicama, a pod nazivom alkidne smole podrazumijevaju se poliesterske smole modificirane smjesama masnih kiselina izdvojenih iz industrijskih ulja, kao što su laneno, sojino, suncokretovo, kokosovo i dr. Ovaj tip smola danas sve više zamjenjuje fenolni tip smole.

Vrlo često ove smole ili njihove smjese, kao i druge kemikalije (otapala, boje i premazi) dolaze u ljevaonice bez potrebne popratne dokumentacije, pa je neophodno pri nabavci inzistirati na propisanoj naljepnici i sigurnosno-tehničkom listu (STL), kako bi se uporabom ovih veziva i u njima sadržanih opasnih tvari [17,18], tablica 2, spriječio bilo kakav mogući štetan utjecaj na ljude i okoliš.

Tablica 2: Neke opasne tvari koje se pojavljuju u vezivima i drugim materijalima korištenim u procesima lijevanja metala [17,18]

Opasna tvar	Ime prema IUPAC-u	CAS broj
Akrolein	Prop-2-enal	107-02-8
Benzen	Benzen	71-43-2
Benzensulfonska kis.	Benzensulfonska kiselina	98-11-3
Dimetil-izopropil-amin	N,N-dimetilpropan-2-amin	996-35-0
Formaldehid	Metanal	50-00-0
Fenol	Hidroksibenzen	108-95-2
Furfurilni alkohol	2-furanmetanol	98-00-0
Heksan	n-heksan	110-54-3
Heksamin	1,3,5,7-tetraazitrociklo[3.3.1.1 ^{3,7}]dekan	100-97-0
Izopropanol	2-propanol	67-63-0
Krezol	4-metilfenol	106-44-5
Metanol	Metanol	67-56-1
Metilen difenil diizocianat	1-izocianat-4-[(4-izocianatofenil) metil]benzen	101-68-8
Naftalen	biciklo[4,4,0]deka-1,3,5,7,9-penten	91-20-3
Stiren	Fenilen	100-42-5
Toluen	Metilbenzen	108-88-3
Trietilamin	Trietilamin	121-44-8

Sigurnosno-tehnički list (STL) je učinkovit način dostavljanja informacija o kemikalijama koje zaposlenici u ljevaonicama trebaju imati. Ovi dokumenti koji se označavaju kraticama STL ili MSDS ili SDS ili SDB (engl. *Material Safety Data Sheets*, MSDS; *Safety Data Sheet*, SDS; njem. *Sicherheitsdatenblätter*, SDB) pruža informacije koje stručnim korisnicima omogućavaju poduzimanje mjera neophodnih za pravilno skladištenje opasne tvari, pravilnu i sigurnu uporabu opasne tvari, osiguravaju zdravu i sigurnu radnu okolinu i zaštitu okoliša u cjelosti.

Podaci u STL-u moraju biti jasni i točni. STL sastavlja stručna osoba dodatno osposobljena za sastavljanje STL-a, koja pri sastavljanju uzima u obzir i posebne potrebe korisnika kemikalije u mjeri u kojoj su one poznate. U Republici Hrvatskoj se STL za svaku kemikaliju prije njezinog prvog stavljanja na tržište RH, dostavlja u Hrvatski zavod za toksikologiju i antidoping (HZTA) na odobrenje. Odgovorne osobe u ljevaonicama ne smiju dopustiti bilo kakvo korištenje i uporabu bilo koje kemikalije prije no što su zaposlenici koji rukuju njome upoznati sa navodima iz STL-a, a posebno onoga dijela koji se odnosi na mjere prve pomoći.

S obzirom da se pod uporabom ili korištenjem opasnih kemikalija, a prema Zakonu o kemikalijama koji je na snazi, podrazumijeva: prerada, formuliranje, potrošnja, skladištenje, držanje, obrada, itd. svaka ljevaonica mora imati dozvolu za uporabu tih kemikalija. Sukladno tome, da bi ljevaonica mogla rabiti opasne kemikalije u svome tehnološkom procesu, mora od nadležne institucije ishoditi Rješenje kojim joj se, a na

temelju očevida od strane ovlaštenih inspektora i pozitivne ocjene o ispunjenju svih uvjeta, dozvoljava uporaba navedene skupine kemikalija iz zahtjeva.

Uvjeti koje moraju ispunjavati ljevaonice koje koriste opasne kemikalije propisani su posebnim Pravilnikom [19].

Naime, ljevaonice koje koriste opasne kemikalije moraju ispunjavati odgovarajuće uvjete u pogledu osposobljenosti stručnjaka za nadzor i rukovanje opasnim kemikalijama; prostorija, lokacije, načina izgradnje, kvalitete zidova i podova, osvjetljenosti, prozračivanja, temperature i vlažnosti, što mora odgovarati sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima; opreme za rad s opasnim kemikalijama i zaštitnih sredstava; uputa o načinu pružanja prve pomoći u slučaju nezgode ili nesreće itd.

Nesreće s opasnim tvarima su nesreće koje nastaju nekontroliranim oslobađanjem opasnih tvari sa stacionarnih i mobilnih objekata koje štetno utječu na ljude, materijalna dobra i okoliš. Najčešći mogući uzroci nesreća s opasnim tvarima u miru su ljudska greška ili propusti u radu, nestručno rukovanje s opasnim tvarima koje se koriste u tehnološkom procesu, kvar na opremi i postrojenju, neodgovarajući prijevoz opasne tvari, prometna nesreća te teroristički napad na objekte.

Sprječavanje nesreća s opasnim tvarima i umanjenje njihovih štetnih posljedica bio je motiv zemljama članicama EU da već 1982. donesu tzv. SEVESO I Direktivu (Direktiva 82/501/EEZ o opasnostima od većih nesreća nekih industrijskih djelatnosti), koju je 1996. godine zamijenila tzv. Direktiva SEVESO II (Direktiva 96/82/EZ o kontroli opasnosti od većih nesreća u koje su uključene opasne tvari).

SEVESO II Direktiva 96/82/EZ stupila je na snagu 3. veljače 1997., a vrijedi do 31. svibnja 2015. Cilj ove direktive je sprječavanje velikih nesreća u koje su uključene opasne tvari i ograničavanje njihovih posljedica za ljude i okoliš, kako bi se osigurala visoka razina zaštite u cijeloj EU na dosljedan i učinkovit način.

Tvari koje se smatraju opasnim u smislu ove Direktive i količine tih tvari na koje se primjenjuju odredbe ove Direktive utvrđene su u popisu njenog Priloga I. Ova Direktiva se primjenjuje na postrojenja u kojima je prisutnost opasnih tvari utvrđena u količinama jednakim ili većim od graničnih vrijednosti utvrđenih u Prilogu I, dio 1. i 2. ove Direktive, stupac 2, a od kojih su neke navedene u tablici 3.

Ljevaonica koja u skladu s odredbama ove Direktive utvrdi da su u njenom postrojenju prisutne opasne tvari u većim količinama, tablica 3, stupac 3, dužna je sačiniti Izvješće o sigurnosti. Obvezni sadržaj Izvješća o sigurnosti je propisan kao i druge relevantne aktivnosti. Izvješćem o sigurnosti operater dokazuje: da su opasnosti od velikih nesreća u postrojenju utvrđene i da su predviđene i poduzete potrebne mjere da bi se takve nesreće spriječile i ograničile njihove posljedice po čovjeka i okoliš; te da su odgovarajuća sigurnost i pouzdanost uključeni u projekt, konstrukciju, tehnološki postupak i aktivnosti te održavanje svih dijelova postrojenja koji su povezani s opasnostima od velikih nesreća unutar postrojenja. Ljevaonica koja u skladu s odredbama ove Direktive u postrojenju utvrdi prisutnost opasnih tvari u malim količinama, tablica 3, stupac 2, dužna je bez odlaganja sačiniti Obavijest o prisutnosti malih količina opasnih tvari u postrojenju.

Tablica 3: Neke od opasnih tvari i njihove količine iz popisa Priloga I, dio 1.

SEVESO II Direktive [20]

Stupac 1	Stupac 2	Stupac 3
Opasna tvar	Granične količine (GK) za uporabu, tone	
	GK (obveza obavješćivanja)	GK (obveza izrade Izvješća o sigurnosti)
Amonijev nitrat	350	2500
Arsen pentoksid, arsenova (V) kiselina i/ili soli	1	2
Klor	10	25
Vodik	5	50
Acetilen	5	50
Etilen oksid	5	50
Metanol	500	5000
Karbonil diklorid (fozgen)	0,3	0,75
Fosforov trihidrid (fosfin)	0,2	0,1

U Obavijesti o malim količinama opasnih tvari ljevaonica je dužna utvrditi smjernice i mjere za sprječavanje velikih nesreća kojima se određuje način organizacije i način upravljanja postrojenjem u svrhu svođenja opasnosti od nastanka velike nesreće na najmanju moguću mjeru.

Obavijest o malim količinama opasnih tvari ljevaonice u RH je dužne su dostaviti nadležnom Ministarstvu za postojeće postrojenje, postrojenje koje će se graditi ili rekonstruirati. Ovu Obavijest pravna ljevaonice su dužne dostaviti i središnjem tijelu državne uprave nadležnom za zaštitu i spašavanje.

Zaključak

Neosporna je činjenica da su svi, oni koji su vezani za rad s opasnim tvarima ili mogu doći u dodir s njima, izloženi riziku od nezgode, koja može ugroziti sigurnost i zdravlje ljudi i onečistiti okoliš. Kao i u drugim industrijskim djelatnostima, tako i u ljevarstvu, nestručno rukovanje pri uporabi opasnih tvari može izazvati neželjene posljedice, stoga njihova uporaba mora biti pod nadzorom kompetentnih stručnjaka i institucija, a što je uređeno odgovarajućim nacionalnim zakonima pravilnicima i uredbama, europskim direktivama (smjernicama) i drugim propisima i međunarodnim ugovorima.

Tijekom proteklih nekoliko godina ostvaren je značajan napredak u donošenju regulative za područje sigurnog gospodarenja opasnim tvarima i kemikalijama uopće, o čemu trebaju biti upoznati sve odgovorne osobe u ljevaonicama.

Naime, kako bi se pri uporabi opasnih stvari u ljevaonicama smanjio rizik od nezgoda, ljevaonice su dužne poduzeti sve propisane potrebne organizacijske i tehničke mjera za smanjenje prisutne opasnosti pri čemu su znanje i iskustvo, zasigurno, najznačajniji čimbenici.

Sustavnim provođenjem ovakvih mjera, moguće je koristiti opasne stvari na siguran način i očekivati daljnji napredak u razvijanju sustavnog nadzora nad uporabom opasnih stvari u ljevaonicama. Pri tome se ne smije zanemariti naš permanentni zadatak iznalaženja novih tehnoloških rješenja u cilju smanjenja uporabe opasnih stvari do njihove potpune zamjene tvarima koje se ne razvrstavaju u ovu skupinu.

Literatura

- [1] Prilog I. Lista opasnih stvari, NN br. 34/2007.
- [2] <http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=eli>
- [3] http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_e.html
- [4] Pravilnik o načinu označavanja eksplozivnih stvari, NN br. 122/2012.
- [5] Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima, NN br. 13/2009.
- [6] Zakon o prijevozu opasnih stvari, NN br. 79/2007.
- [7] Hrvatski Zavod za toksikologiju i antidoping, podaci dostavljeni po zahtjevu, Zagreb, siječanj 2014.
- [8] <http://www.medallionentry.com/PDF/Stainless%20Steel%20Care.pdf>.
- [9] http://www.es.anl.gov/energy_systems/docs/process_tech/materials_recycling/Dezincing_Scrap_Steel.pdf.
- [10] <http://ip.com/patfam/en/4146157>.
- [11] S.R. Rao, Resource recovery and recycling from metallurgical waste, Elsevier, Langford Lane, Kidlington, Oxford, UK, 2006, str. 174.
- [12] Cleaning and descaling stainless steel, American Iron and Steel Institute, Ed. Committee of Stainless Steel Producers, Washington, USA, 1982, str. 4-5.
- [13] P. Beeley, Foundry Technology, Sec. Ed., Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford, UK, 2001, str. 568.
- [14] I. Budić, Osnove tehnologije kalupljenja, Jednokratni kalupi I. dio, II. Izmijenjeno i dopunjeno izdanje, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski brod, 2010, str. 34-55.
- [15] <http://www.epra.eu/19.html>.
- [16] <http://www.mmronline.com/foundry-online/binders-coatings.asp>.
- [17] R.A Laitar, M.M. Geoffrey, New Foundry Binder Technologies: A Review of Environmental and Productivity Improvements, Transaction of the American Foundrymens Society, 96-117(1996)929-936.
- [18] S.Ji, L. Wan, Z. Fan, The toxic compounds and leaching characteristics of spent foundry sands, Water, Air and Soil Pollution **132** (2001) 347-364.

- [19] Pravilnik o uvjetima za obavljanje djelatnosti proizvodnje, stavljanja na tržište i korištenje opasnih kemikalija, NN br. 99/2013 i 157/2013.
- [20] Directive 96/82/EC on the control of major-accident hazards, Council of the European Union, Official Journal of the European Communities, No L 10/13, 1997,410-430).