

Halina MACHOWSKA<sup>1</sup>

## PRZEMYSŁ KOKSOWNICZY W ASPEKTCIE OCHRONY ŚRODOWISKA

### COKING MAKING INDUSTRY WITH RELATION TO ENVIRONMENT PROTECTION

**Abstrakt:** W pracy przedstawiono stan techniki koksowniczej w kraju i na świecie; program rozwoju polskiego koksownictwa oraz unijne i krajowe wymogi prawne dla instalacji koksowniczych w zakresie wdrażania Dyrektywy IPPC, w tym spełniania kryteriów BAT. Opisano stosowane rozwiązania techniczne dla ograniczenia negatywnego wpływu koksowni na środowisko. Głównym produktem zakładu koksowniczego jest koks. Oprócz koksu otrzymuje się w procesie koksowania lotne produkty, a mianowicie: gaz koksowniczy, smołę i benzol, oraz produkty dodatkowe podczas oczyszczania gazu, takie jak: siarczan amonu, siarka, kwas siarkowy w zależności od zastosowanej technologii. Z uwagi na skalę produkcji koksu i otrzymywanych produktów w procesie koksowania wprowadzono w życie system regulujący obrót produktami chemicznymi na rynku europejskim REACH. Wprowadzenie systemu REACH ma na celu zapewnienie wysokiego poziomu ochrony zdrowia i środowiska.

**Słowa kluczowe:** zakład koksowniczy, surowy gaz koksowniczy, smoła koksownicza, benzol surowy, modernizacja, system REACH, ekologia, środowisko

Produkcja koksu polega na wysokotemperaturowej pirolizie węgla w komorach koksowniczych, w wyniku której otrzymuje się koks, stanowiący 75% wydajności wszystkich produktów koksowni, oraz surowy gaz koksowniczy. Oprócz koksu i gazu koksowniczego są smoła i benzol koksowniczy oraz różne, w zależności od stosowanych technologii, produkty odsiarczania i wiązania amoniaku z gazu koksowniczego - siarczan amonu, siarka, kwas siarkowy. Ilość wytwarzanych produktów węgl pochodnych pozostaje w ścisłym związku z wielkością produkcji koksu.

Średnie uzyski masowe głównych produktów węgl pochodnych koksowni, w przeliczeniu na suchy wsad węglowy, przedstawiają się następująco [1]:

- smoła koksownicza 3,5÷4,5%,
- woda rozkładowa 3%, zawarta w smole i w benzolu,
- benzol koksowniczy 1%,
- amoniak 0,4% usuwany w postaci siarczanu amonu lub rozkładany w odsiarczalni do azotu,
- gaz koksowniczy oczyszczony 16,5%, około 315 m<sup>3</sup>/Mg wsadu suchego.

Trudnym wyzwaniem dla koksownictwa są rosnące wymagania związane z ograniczeniem niekorzystnego oddziaływania na środowisko.

#### Emisja zanieczyszczeń do powietrza

W procesie produkcji koksu i odzyskiwania produktów węgl pochodnych występuje emisja zanieczyszczeń do powietrza, na które składają się: pyły i produkty spalania gazu koksowniczego oraz składniki gazu koksowniczego o różnym składzie w zależności od

<sup>1</sup> Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, email: hmach@indy.chemia.pk.edu.pl

miejsca jego emisji, amoniak z instalacji wydzielania amoniaku, benzen i jego pochodne z instalacji benzolowni, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, a ponadto fenol, siarkowodór, pirydyna oraz produkty spalania nadmiarowego gazu koksowniczego w pochodni gazowej.

### Emisja do wody

Do podstawowych zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych koksowni należą: fenole, smoła, oleje, cyjanki, siarczki i sole amonowe oraz aniony, takie jak: chlorki, siarczany, siarczki, tiosiarczany, rodanki.

Obecnie we wszystkich zakładach realizowane są modernizacje instalacji oczyszczania gazu i oczyszczania ścieków, stosujące najlepsze dostępne techniki, które mają znaczący aspekt ekologiczny. Wprowadzane najlepsze rozwiązania to: intensywne chłodzenie gazu, odsiarczanie gazu metodą amoniakalną z katalitycznym rozkładem amoniaku i utylizacją związków siarki metodą Clausa oraz hermetyzacja aparatury procesowej, a w ramach gospodarki wodno-ściekowej postępuje rozbudowa i modernizacja biologicznej oczyszczalni ścieków.

### Zdolność produkcyjna polskiego i światowego przemysłu koksowniczego

Obecnie w Polsce jest czynnych 9 koksowni, a w nich 29 baterii koksowniczych o zdolności produkcyjnej rzędu 11 mln ton koksu/rok.

Produkcja koksu w kraju wynosi około 10 mln ton, z czego ponad 6 mln ton koksu przeznaczona jest na eksport. Polska jest największym producentem koksu wśród krajów Unii Europejskiej i ósmym na świecie. Stan przemysłu koksowniczego w Polsce przedstawiono w tabeli 1, natomiast w tabeli 2 zamieszczono największych producentów koksu na świecie, a największych eksporterów koksu na świecie podano w tabeli 3 [2, 3].

W ostatnich latach w Polsce rozpoczęto prace zmierzające do odnowienia potencjału produkcyjnego. Wysokość komór koksowniczych w nowo budowanych bateriach wynosi około 5,5 m. Gdy zostaną zrealizowane plany odnowienia kilku następnych baterii koksowniczych, to baza polskiego koksownictwa będzie „wiekowo” jedną z najlepszych w świecie.

Polski przemysł koksowniczy Tabela 1  
 Polish coke oven industry Table 1

Lp.	Koksownie	Liczba baterii [szt.]	Zdolność produkcyjna [10 <sup>9</sup> kg]
1	ZK „Zdzieszowice”	10	4,8
2	Koksownia „Przyjaźń”	4	2,5
3	Arcelor Mittal Steel Kraków	3	1,25
4	KK „Zabrze”	4	1,10
5	WZK „Victoria”	5	0,55
6	Koksownia Częstochowa Nowa	2	0,35
7	CARBO-KOKS	1	0,20
	RAZEM	29	10,75

Najwięksi producenci koksu na świecie w 2007 roku (w 10<sup>9</sup> kg)

Tabela 2

The largest world's coke producers in 2007 (in 10<sup>9</sup> kg)

Table 2

Lp.	Państwo	Produkcja koksu
1	Chiny	328,9
2	Japonia	38,5
3	Rosja	32,5
4	Indie	19,6
5	Ukraina	19,3
6	USA	15
7	Korea Pd.	10,5
8	POLSKA	10,3
9	Brazylia	8,7
10	Niemcy	8,1

Najwięksi eksporterzy koksu na świecie w 2007 roku (w 10<sup>9</sup> kg)

Tabela 3

The largest world's coke exporters in 2007 (in 10<sup>9</sup> kg)

Table 3

Lp.	Kraj	Eksport koksu
1	Chiny	15,3
2	POLSKA	6,0
3	Rosja	3,0
4	Japonia	1,65

Obecnie Polska znajduje się w korzystnym położeniu pod względem średniego wieku pracujących baterii koksowniczych, który wynosi około 18 lat, podczas gdy w koksownictwie światowym wynosi on około 21 lat [4].

Zastosowane rozwiązania techniczne w budowie i eksploatacji nowych baterii i instalacji towarzyszących oraz związane z nimi emisje przyczyniły się do poprawy warunków ekologicznych zarówno w obszarach specjalnie chronionych oraz obszarach o statusie NATURA 2000, jak i obszarach objętych ochroną konserwatorską.

### Unijne i krajowe wymogi prawne dla instalacji koksowniczych

Unijna Dyrektywa 96/62/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeń, zwana Dyrektywą IPPC (*Integrated Pollution Prevention and Control*), jest jednym z najważniejszych aktów prawnych Unii Europejskiej w dziedzinie ochrony środowiska.

Zgodnie z tą dyrektywą, standard Najlepszych Dostępnych Technik BAT (*Best Available Techniques*) służy określeniu granicznych poziomów emisji dla większych zakładów przemysłowych. Najlepsze dostępne techniki w europejskim przemyśle koksowniczym zawarte są w rozdziale 6.4 dokumentu referencyjnego BREF, Seville 2000 [5]. Celem dyrektywy jest zaproponowanie limitów emisyjnych. Wartości limitów emisyjnych dotyczą tych zanieczyszczeń, które zakład będzie odprowadzał w znacznych ilościach. Standard BAT określa zbiór najnowocześniejszych oraz dostępnych rozwiązań technologicznych i technicznych ustalonych dla określonej gałęzi przemysłu.

Zalecenia zawarte w BAT są określone przez następujące kryteria [6]:

- możliwie najniższa energochłonność,
- możliwie najwyższa wydajność produkcji,

- możliwie najmniejsza uciążliwość dla środowiska,
- ograniczenie do minimum stosowania substancji niebezpiecznych,
- redukcja do minimum emisji zanieczyszczeń do powietrza oraz do środowiska gruntowo-wodnego,
- możliwie najwyższy stopień bezawaryjności.

Wymagania oraz większość istotnych dyrektyw unijnych w sferze ochrony środowiska zostają wprowadzane do polskiego systemu prawnego, jakim jest ustawa zasadnicza *Prawo Ochrony Środowiska*.

Koksownie posiadają instalacje, które mogą być źródłem znacznych zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego i zgodnie z polskim prawodawstwem na swoją działalność muszą posiadać Pozwolenie Zintegrowane. Dla nowych instalacji jest wymóg dokonywania oceny w kategorii Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT), a koksownie, które wdrażają rozwiązania naprawcze, są zobowiązane do przestrzegania tych standardów.

Rozwiązania techniczne zastosowane w koksowniach, określone standardami BAT, pozwalają spełnić wymogi środowiskowe ujęte Dyrektywą IPPC w zakresie:

- ograniczenia emisji pyłu z obsadzania komór do 5 g pyłu/Mg koksu dla systemu zasypowego,
- ograniczenia emisji pyłu z wypychania koksu do 5 g pyłu/Mg koksu metodą suchą,
- ograniczenia emisji pyłu z gaszenia koksu na mokro do 50 g/Mg koksu,
- opalania baterii gazem odsiarczonym do 0,5 g H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup> gazu, czyli do 0,8 g całkowitej ilości S<sub>E</sub>,
- stosowania skutecznych technik remontowych ceramiki na gorąco,
- użycia technik niskoazotowych w konstrukcji baterii i ograniczenia emisji NO<sub>x</sub> do poziomu 500÷770 mg/m<sup>3</sup> spalin,
- ograniczenia dymienia (smużystości) z procesu koksowania.

### **REACH w zakładach koksowniczych**

System REACH (*Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals*), wprowadzony w państwach Unii Europejskiej Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 roku, obowiązuje z dniem 1 czerwca 2007 roku producentów i importerów do dokonania rejestracji, oceny, klasyfikacji oraz autoryzacji (uzyskania zezwolenia na produkcję do konkretnego przeznaczenia) dla wszystkich produktów chemicznych wprowadzonych na rynek Unii Europejskiej [7].

Wprowadzenie systemu REACH ma na celu zapewnienie wysokiego poziomu ochrony zdrowia i środowiska.

Zgodnie z rozporządzeniem REACH, każdy producent lub importer substancji, której ilość wynosi co najmniej 1 tonę rocznie, jest zobowiązany do dokonania rejestracji w Europejskiej Agencji Chemicznej w Helsinkach (*European Chemicals Agency*). Bez spełnienia obowiązku rejestracji substancje nie mogą być produkowane ani wprowadzane do obrotu na terytorium Wspólnoty.

Zgodnie z planem wdrożeniowym przyjętym w dniu 4.09.2002 r. podczas światowego szczytu w sprawie zrównoważonego rozwoju w Johannesburgu, Unia Europejska postawiła sobie za cel, aby do 2020 roku chemikalia były wytwarzane i stosowane w sposób prowadzący do minimalizacji istotnych negatywnych skutków dla zdrowia ludzkiego i dla środowiska.

Zakład koksowniczy produkuje głównie koks, który zgodnie z Załącznikiem, ust. 7 do rozporządzenia jest wyłączony z obowiązku rejestracji w systemie REACH [7].

Prócz koksu w koksowni otrzymywane są również lotne produkty koksowania, a mianowicie gaz koksowniczy, smoła i benzol koksowniczy, oraz produkty otrzymywane podczas oczyszczania gazu, jak siarczan amonowy, siarka, kwas siarkowy w zależności od stosowanej technologii. Produkty te podlegają obowiązkowi rejestracji [8].

Wdrożenie nowego systemu obrotu chemikaliami REACH nakłada na producentów koksu wiele nowych zobowiązań oraz prowadzi do ścisłej współpracy wszystkich krajowych zakładów koksowniczych z zakładami koksowniczymi zlokalizowanymi w Unii Europejskiej, mającymi na celu wspólne przygotowanie założeń do rejestracji produktów karbochemicznych oraz współpracę z wiodącymi firmami, zajmującymi się przetwórstwem koksowniczych produktów węglpochodnych i zawiązanie wspólnego konsorcjum. Europejskie konsorcjum producentów koksu zrzesza producentów koksu z 14 europejskich państw: Austrii, Belgii, Czech, Finlandii, Francji, Hiszpanii, Holandii, Niemiec, Polski, Węgier, Włoch, Słowacji, Szwecji i Wielkiej Brytanii.

Pracami konsorcjum krajowego, które zrzesza polskich producentów koksu, kieruje Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla [9]. Konsorcjum krajowe jest pierwszym etapem do zorganizowania konsorcjum o zasięgu europejskim.

### Podsumowanie

Przemysł koksowniczy nie jest obojętny dla otoczenia, co wynika z natury zachodzących tam procesów technologicznych. W związku z tym opracowywane są nowe procesy i techniki na rzecz technologii środowiskowej, która w sposób zdecydowany przyczynia się do zrównoważonego rozwoju. Uruchamianie nowoczesnych baterii, odsiarczalni gazu z KRAiC (*kataliczny rozkład amoniaku i wytwórni ciekłej siarki*) i benzolowni oraz oczyszczalni ścieków służy ochronie środowiska, głównie powietrza oraz odpowiada zakresowi i poziomowi najlepszych dostępnych technik w koksownictwie.

### Literatura

- [1] Zieliński H.: Koksownictwo. Wyd. Śląsk, Katowice 1986.
- [2] Jones A.: Coke Market Survey. Resource-Net. 2007.
- [3] McCloskey's, Metallurg. Coal Quart., A quarterly analysis and forecast of demand and supply of metallurgical coal, Issue 24-25, McCloskey Group, 2008.
- [4] Karcz A.: Karbo, 2007, 2, 81-84.
- [5] Best Available Teachings Reference Document on the Production of Iron and Steel EIPPCB, Seville 2000.
- [6] Cieślak R.: Karbo, 2008, 2, 65-76.
- [7] Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowania ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45 WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 144/94, jak również Dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.
- [8] Kalski A.: System REACH w praktyce. Wyd. Verlag Dashofer, Warszawa 2007.
- [9] Robak Z., Kordas T. i Sobolewski A.: Karbo, 2008, 3, 126-133.

## COKING MAKING INDUSTRY WITH RELATION TO ENVIRONMENT PROTECTION

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Tadeusz Kościuszko Cracow University of Technology

**Abstract:** The situation of coking technique was introduced both in the country and in the world, including development program of Polish coking industry as well as the European Union and national legal requirements for coking installations with regard to implementation of IPPC directive, in which meeting the criteria of BAT will be fulfilled. The applied technical solutions were mentioned for limitation of negative influence of a coking plant on environment. Coke plant produces of coke but not only. Every coke plant is also a quite considerable chemical factory. The volatile products of coal coking are by-products received during coke production: *coke oven gas* (COG), coal tar and crude benzol as well as additional products obtained during cleaning of COG such as: ammonium sulphate, sulphur, sulphuric acid depending on the applied technology. Production of coke is on big scale, the quantities of produced by-products are very large. In effect of the REACH system introduction for regulation of chemicals turnover on European market many new duties for coke producers were imposed.

**Keywords:** cokery plant, raw coke, oven gas, coal tar, crude benzol, REACH system, ecology, environment